

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de Chimie
minérale, analytique et appliquée

FACULTE DES SCIENCES
Professeur D. Monnier
Professeur W. Haerdi

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES
BIS(DIHYDROGENO TELLURATO) ET BIS(HYDROGENO PERIODATO)
CUPRATE(III), ARGENTATE(III) ET AURATE(III)**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Antoine BALIKUNGERI
du Rwanda

Thèse No 1873

1978

Clausthal-Zellerfeld
Bönecké-Druck

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545932_0001

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de Chimie
minérale, analytique et appliquée

FACULTE DES SCIENCES

Professeur D. Monnier
Professeur W. Haerdi

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES
BIS(DIHYDROGENO TELLURATO) ET BIS(HYDROGENO PERIODATO)
CUPRATE(III), ARGENTATE(III) ET AURATE(III)**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Antoine BALIKUNGERI
du Rwanda

Thèse No 1873

Clausthal-Zellerfeld
Bönecké-Druck

1978



La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs D. MONNIER, professeur honoraire et directeur de thèse, W. HAERDI, professeur ordinaire (Dpt de chimie minérale et analytique), H. BILL, professeur extraordinaire (Dpt de chimie physique) et M. PELLETIER, docteur ès sciences (Dpt de chimie minérale et analytique) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 29 juin 1978

Le Doyen :

B. Levrat

Thèse ---1873---

Bernard LEVRAT

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées dans les laboratoires du Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée de l'Université de Genève.

Je tiens à exprimer ici, à M. le Professeur D. Monnier ma profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et la compréhension qu'il m'a témoignée au cours de ces recherches.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur W. Haerdi, Directeur du Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée, pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans d'excellentes conditions.

Je remercie très vivement le Dr. M. Pelletier pour l'intérêt constant qu'il n'a cessé de porter à ce travail.

Mes remerciements vont également à mes camarades et aux membres du personnel administratif et technique du Département pour leur constante et amicale collaboration.

TABLE DES MATIERES

1.	<u>INTRODUCTION ET APERCU BIBLIOGRAPHIQUE</u>	1
2.	<u>SYNTHESE DES COMPLEXES</u>	13
2.1.	Bis(tellurato)argentate(III)	13
2.2.	Bis(périodato)argentate(III)	16
2.3.	Bis(tellurato)cuprate(III)	16
2.4.	Bis(périodato)cuprate(III)	17
2.5.	Bis(tellurato)aurate(III)	17
2.6.	Bis(périodato)aurate(III)	
2.7.	Remarques	19
3.	<u>ETUDE ANALYTIQUE</u>	21
3.1.	Analyse préliminaire	21
3.1.1.	Résultats et discussions	21
3.2.	Analyse quantitative	24
3.2.1.	Cu, Ag, Au, Te	24
3.2.2.	Na, K	27
3.2.3.	Te ^{VI} O ₆ ⁶⁻	28
3.2.4.	I ^{VII} O ₆ ⁵⁻	40
3.2.5.	H ₂ O	42
3.2.6.	CO ₃ ²⁻	45
3.3.	Discussions	47
4.	<u>ETUDE DES SPECTRES INFRA-ROUGE DES COM- PLEXES BIS(TELLURATO) ET BIS(PERIODATO) CUPRATE(III), ARGENTATE(III) ET AURATE(III)</u>	51

4.1.	Préparation des échantillons et appareils	51
4.2.	Résultats et discussions	51
4.2.1.	Bis(tellurato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III)	52
4.2.2.	Bis(périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III)	59
4.3.	Conclusions	62
5.	<u>ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES COMPLEXES</u> <u>BIS(TELLURATO) ET BIS(PERIODATO)CUPRATE(III),</u> <u>ARGENTATE(III) ET AURATE(III)</u>	64
5.1.	Résultats et discussions	65
5.2.	Conclusions	79
6.	<u>ETUDE DES CONDITIONS OPTIMALES D'ETUDE DES</u> <u>SPECTRES ELECTRONIQUES</u>	80
6.1.	Influence de la lumière	80
6.1.1.	Conditions expérimentales	81
6.1.2.	Résultats et discussions	82
6.2.	Influence du dioxyde de carbone de l'air et de la température	84
6.2.1.	Résultats et discussions	85
7.	<u>SPECTRES ELECTRONIQUES DES COMPLEXES</u> <u>BIS(DIHYDROGENO TELLURATO) ET BIS(HYDRO-</u> <u>GENO PERIODATO(CUPRATE(III), ARGENTATE(III)</u> <u>ET AURATE(III))</u>	91
7.1.	Conditions expérimentales	91

7.2.	Principe de calcul	93
7.3.	Résultats et discussions	95
7.4.	Conclusions	115
<u>8.</u>	<u>RESUME</u>	117
	BIBLIOGRAPHIE	120

TABLE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

Nous ne mentionnons que les principaux symboles fréquemment utilisés dans le texte. Les autres symboles sont définis dans le courant de l'exposé. Les abréviations obs, exp, calc signifient respectivement observé, expérimental et calculé.

Λ	: Conductivité molaire
Λ_{∞}	: Conductivité molaire limite (à dilution infinie)
ν_{XY}	: Vibration de valence de la molécule XY
δ_{XYZ}	: Vibration de déformation de la molécule XYZ
ν	: Nombre d'onde (sauf spécification, ν est exprimé en cm^{-1})
ν_{max}	: Nombre d'onde maximum
λ	: Longueur d'onde exprimée en nm
λ_{max}	: Longueur d'onde maximum
ϵ	: Coefficient d'extinction molaire (selon le contexte, ce symbole représente le coefficient d'extinction maximum)
ϵ_{max}	: Coefficient d'extinction maximum
f	: Force oscillatrice
$\mathcal{S}$	: Demi-largeur de la bande à la mi-hauteur
δ	: Largeur à la mi-hauteur
M.B.	: Magnéton de Bohr
S	: Spin total

kK : Kilo Kaiser ($1\text{kK} = 1000\text{ cm}^{-1}$)

$L \longrightarrow M$: Transition ligand $\longrightarrow$ métal

$L(\pi)$: Orbitales π du ligand

$L(\sigma)$: Orbitales σ du ligand

1. INTRODUCTION ET APERCU BIBLIOGRAPHIQUE

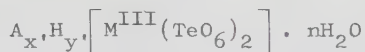
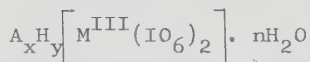
L'existence du cuivre(III), bien que soupçonnée depuis 1884, n'a été effectivement prouvée que par Brauner et Kuzma [1] en 1907. En effet, lors de l'étude de la méthode de séparation du cuivre et du tellure, Kuzma observa que l'action du persulfate de potassium sur ce mélange donne lieu à une solution intensément colorée en rouge. Brauner attribua ce phénomène à la formation de Cu(III), ainsi était synthétisé le tellurate de cuivre(III). Ces auteurs ont obtenu les mêmes résultats par oxydation anodique du cuivre métallique en présence du tellurate de potassium et de l'hydroxyde de potassium. Toutefois la découverte de ces auteurs n'a apparemment pas suscité beaucoup d'enthousiasme.

Néanmoins Urtiss [2] manifesta quelque intérêt pour l'étude du Cu(III). Celui-ci eut l'idée de substituer le périodate au tellurate et nota la formation d'un composé rouge intense, à savoir le périodate de cuivre(III). Aux ions tellurate et périodate, l'auteur attribuait un rôle d'agents stabilisateurs d'une solution colloïdale de $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^- \text{K}^+$.

Malaprade [3], répétant les expériences d'Urtiss, isola les cristaux de cupripériodate de sodium et proposa la composition stoéchiométrique suivante : $\text{Cu}^{3+} : \text{I}^{7+} : \text{Na}^+ = 1 : 2 : 7$ et $1 : 2 : 5$. L'auteur interpréta la différence

de teneur en sodium par le fait que le sel de composition stœchiométrique 1 : 2 : 5 résulte de l'hydrolyse du premier.

L'oxydation de l'argent(I) en argent(III) par le persulfate a été remarquée très tôt [4], mais la formation d'anions complexes tellurate et périodate d'argent(III) n'a été mise en évidence que plus tard par L. Malatesta [5, 6]. Dans ses recherches, l'auteur étudie la méthode de synthèse et les propriétés physico-chimiques des tellurate et périodate de Cu(III), Ag(III) et Au(III). L'idée de composé de coordination était émise pour la première fois par L. Malatesta, et de ses travaux, l'auteur propose les formules suivantes :



A = Na, K

M = Cu, Ag, Au

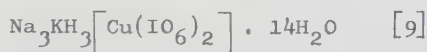
x + y = 7, x' + y' = 9

4 ≤ n ≤ 24.

Ces complexes seraient de structure octaédrique autour de l'atome central (Cu, Ag, Au) et la charge anionique s'élèverait à sept dans le cas des périodates et à neuf pour les tellurates. L'auteur fait remarquer que les composés sodiques sont beaucoup moins solubles que les sels potassiques, ce qui permet la cristallisation de ces complexes. Les

complexes de Cu(III), Ag(III) et Au(III) sont diamagnétiques, observation confirmée plus tard par les travaux de L. Jensovsky et M. Ralek [7] ainsi que G. L. Cohen et G. Atkinson [8].

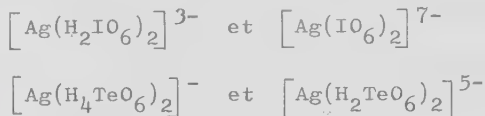
Par contre ces auteurs contestent la structure octaédrique proposée par L. Malatesta et soutiennent la structure plan-carrée, couramment observée chez les ions de configuration électronique d^8 , diamagnétiques. La structure planaire est confirmée par les études cristallographiques des complexes :



où le complexant périodate agit comme un ligand bidenté.

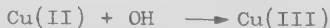
L. Jensovsky et son équipe [7, 10, 11] et M. W. Lister [12], ont étudié les conditions de préparation de cette famille de complexes ainsi que leur composition stœchiométrique. La formulation des périodates, telle que proposée par L. Malatesta [5, 6] est confirmée, par contre, ces derniers contestent celle des tellurates et concluent à la protonation du ligand tellurate sous forme de HTeO_6^{5-} . Les anions complexes porteraient une charge anionique de sept au lieu de neuf, bien que L. Jensovsky, lors de ses études des propriétés optiques de ces complexes [13], maintient la formulation antérieurement proposée par L. Malatesta [5, 6]. La charge anionique reste un point de divergence dans l'étude des complexes tellurate et périodate de Cu(III), Ag(III) et Au(III).

L. J. Kirschenbaum et coll. [14], étudiant la cinétique et le mécanisme de complexation de l'anion $[Ag(OH)_4]^-$ par les ligands tellurate et périodate, concluent à la protonation de ces derniers, modifiant par là, la charge anionique des espèces formées. Ces auteurs proposent deux espèces bis (périodate) et bis(tellurate) argentate(III) de formule :



Bien que la charge anionique de ces complexes, partant, leur degré de protonation, ne requiert pas encore l'unanimité, la stoechiométrie $M : I_2$ et $M : Te_2$ n'est nullement mise en doute, de même que le degré d'oxydation trois pour le cuivre, l'argent et l'or dans ces complexes. Cet état d'oxydation, peu courant pour Cu et Ag, est stabilisé en milieu fortement basique par les ligands tellurate et périodate et leurs complexes peuvent être isolés à l'état solide.

D'autres complexes de Cu(III) et Ag(III) ont été identifiés. D. Meyerstein [15] note que le Cu(III) est formé par radiolyse d'une solution aqueuse de Cu(II) selon le schéma :



les radicaux OH étant produit par radiolyse de l'eau.

L'auteur conclut à l'existence du cuivre(III) en solution aqueuse neutre sous forme de cations hydroxylés



Notons que l'existence de l'anion $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^-$ a été proposée [12] comme intermédiaire dans la formation des tellurate et périodate de Cu(III) en milieu fortement basique. Le Cu(III) en solution aqueuse neutre serait caractérisé par une absorbance intense à 300nm avec un coefficient d'extinction molaire de $5,7 \cdot 10^3 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [15]. Toutefois ces espèces sont très peu stables comme le fait remarquer l'auteur.

Un complexe d'argent(III), sous forme d'ion tétrahydroxy-argentate(III), $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$, isomorphe du tétrahydroxycuprate(III), a été préparé par oxydation anodique d'une plaque d'argent en milieu KOH fortement concentré [16]. Le rôle de l'ion K^+ reste néanmoins obscur car cette synthèse échoue en milieu NaOH. Seuls L. J. Kirschenbaum et coll. [14] ont réussi la synthèse de l'anion $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$ en milieu NaOH 1,2M. Cet anion est caractérisé par une intense absorption dans l'ultra-violet dont le maximum est observé par Kirschenbaum et coll. [14] à 267nm, $\epsilon = 1,17 \cdot 10^4 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, tandis que G. L. Cohen et G. Atkinson [16] signalent cette bande à 271nm avec un même coefficient d'extinction molaire. On remarque un léger écart (4nm) de la longueur d'onde au maximum de l'absorption, néanmoins la concordance des valeurs de ϵ est en faveur de l'identité des deux bandes, et par conséquent, de l'espèce étudiée, l'écart des valeurs de λ_{max} pouvant être attribué à l'erreur instrumentale.

L'anion $[\text{Ag}(\text{OH})_4]^-$ s'est avéré être instable comme le démontrent les valeurs de durée de demi-vie ($\tau_{1/2}$) en milieu

KOH et NaOH [14] :

$$[\text{KOH}] = 1,2\text{M} \quad \tau_{1/2} = 100 \text{ min.}$$

$$[\text{KOH}] = 12\text{M} \quad \tau_{1/2} = 240 \text{ min.}$$

$$[\text{NaOH}] = 1,2\text{M} \quad \tau_{1/2} = 120 \text{ min.}$$

Des complexes de Cu(III) et Ag(III) avec des ligands organiques ont été synthétisés [17-25]. Le mieux connu est l'éthylène bis(biguanide)argentate(III), celui-ci est de loin le plus stable de ces complexes [25]. Le cuivre(III), avec les ligands organiques, particulièrement les peptides, semble susciter de plus en plus d'intérêt. Les complexes Cu(III)peptides joueraient un rôle important dans les processus biologiques d'oxydo-réduction [22, 23], quoique ce rôle soit encore à l'état d'hypothèse. Les seuls complexes de Cu(III) caractérisés sont le bis(biuret)-Cu(III) et le bis(oxamide)-Cu(III) [22]. Les auteurs s'accordent pour affirmer le diamagnétisme des complexes de Cu(III) et Ag(III). Ces composés sont planaires et donnent lieu à des bandes d'absorption intenses dans le visible et l'ultraviolet, probablement des bandes de transfert de charge.

La configuration d^8 -bas spin ($S = 0$) semble être une caractéristique des ions Cu(III) et Ag(III). Néanmoins, on connaît les anions hexafluoro-cuprate(III) et argentate(III), de configuration d^8 -haut spin ($S = 1$) avec des moments magnétiques de 2,8M.B pour $[\text{CuF}_6]^{3-}$ et 2,6M.B pour

$[\text{AgF}_6]^{3-}$ [26, 27]. Rappelons que le moment magnétique dû au spin pour une configuration d^8 -haut spin est de 2,83M.B.

Les propriétés optiques des ions Cu(III) , Ag(III) et Au(III) complexés par les ligands tellurate et périodate ont fait l'objet de quelques recherches [8, 13, 28, 29, 30]. Cependant une étude globale des propriétés optiques de ces complexes fait jusqu'alors défaut. En effet, L. Jensovsky [13] a étudié les spectres UV-visibles des complexes bis(tellurato) et bis(périodato)cuprate(III) et argentate(III). L'auteur observe deux bandes principales pour ces complexes, sauf dans le cas du bis(tellurato)argentate(III) et attribue celles-ci au transfert de charge (ou transfert électronique) de type ligand $\rightarrow$ métal. Dans le cas du bis(tellurato)cuprate(III), L. Jensovsky relève deux bandes intenses à 405nm ($\epsilon = 6300\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 277nm ($\epsilon = 6900\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) tandis qu'il n'en observe qu'une seule à 350nm ($\epsilon = 6800\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour le complexe bis(tellurato)argentate(III). Deux bandes intenses sont signalées à 415nm ($\epsilon = 11.800\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 265nm ($\epsilon = 11.400\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour le bis(périodato)cuprate(III), à 366nm ($\epsilon = 14.600\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 244nm ($\epsilon = 15.300\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour le bis(périodato)argentate(III). L. Jensovsky fait remarquer une troisième bande à 334nm ($\epsilon = 2500\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) dans le cas du bis(périodato)cuprate(III), et à 312nm ($\epsilon = 1800\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour le bis(périodato)argentate(III), qu'il attribue à l'absorbance des produits de décomposition de ces complexes. Dans le cas du bis(périodato)cuprate(III), une bande très faible est signalée avec beaucoup de réserve à

560nm ($\epsilon = 500\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). R. S. Banerjee et S. Basu [28] identifient trois bandes dues aux transitions d-d dans le cas du bis(tellurato)cuprate(III) à 425, 445 et 475nm après élimination par analyse gaussienne, des bandes dues au transfert de charge. Les propriétés optiques des complexes bis(périodato)cuprate(III) et argentate(III) semblent avoir été les plus étudiées, mais l'accord est loin d'être acquis quant à la position et l'intensité des bandes d'absorption et surtout quant à leur interprétation.

R. Pappalardo et S. Losi [29] étudiant les spectres UV-visibles des périodates de Cu(III), Ag(III) et Au(III) en solution aqueuse, notent deux bandes dans le cas du Cu(III) et Ag(III). Néanmoins, la deuxième bande, à 250nm dans le cas du périodate de Cu(III) est qualifiée d'incertaine par les auteurs. Ceux-ci signalent une seule bande à 264nm pour le périodate d'or(III). Ces complexes sont considérés par les auteurs comme étant plan-carrés et les bandes observées sont attribuées au transfert de charge $L \rightarrow M$. La première bande à 415, 362 et 264nm respectivement pour Cu(III), Ag(III) et Au(III) est attribuée à la transition $\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$. La deuxième, absente dans le cas de Au(III), est observée respectivement à 250 et 254nm pour le périodate de Cu(III) et Ag(III). Celle-ci est attribuée à la transition $\sigma \rightarrow d_{x^2-y^2}$. R. Pappalardo et coll. [29] déterminent le coefficient d'extinction molaire pour le périodate de Cu(III) : $\epsilon = 2400\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 415nm, la bande signalée à 250nm étant qualifiée simplement de probable par les auteurs suite à une

absorbance continue qu'ils observent dans cette gamme d'énergie. Le coefficient d'extinction molaire a été aussi déterminé pour le périodate d'Au(III) : $\epsilon = 26.000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 264nm.

Lors de l'étude du spectre électronique du périodate de Cu(III) de 1000 - 300nm, K. B. Yatsimirskii et Lu Chao-Ta [30] observent trois bandes pour ce complexe. La première à 540nm ($\epsilon = 250 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) est attribuée à une transition d-d, tandis que les deux autres, respectivement à 415nm ($\epsilon = 11.000 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) et 366nm ($\epsilon = 4590 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) sont attribuées au transfert de charge de type $L \rightarrow M$. Ces derniers considèrent que le bis(périodate) forme un champ octaédrique autour de l'ion Cu^{3+} et la transition d-d est interprétée comme étant ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$. Cette interprétation est en contradiction avec celle des autres auteurs ayant étudié les propriétés optiques et magnétiques de ces complexes. En effet, les études des propriétés magnétiques ont démontré le diamagnétisme des ions Cu(III), Ag(III) et Au(III) complexés par les ligands tellurate et périodate [5, 7, 8], ce qui exclut l'état fondamental ${}^3\text{A}_{2g}$ pour le complexe étudié par K. B. Yatsimirskii et coll. [29]. De plus, la géométrie généralement proposée est plutôt plan-carrée [7, 8], en accord avec le système d^8 à bas spin dont les exemples les plus caractéristiques sont les ions Ni(II), Pd(II), Pt(II) et Au(III) [31].

G. L. Cohen et G. Atkinson [8] identifient trois maximum d'absorption dans le cas du bis(périodato)argentate(III) en solution aqueuse à 216 nm ($\epsilon = 1,54 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), à 255 nm ($\epsilon = 1,45 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 362 nm ($\epsilon = 1,40 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ces trois bandes sont toutes attribuées au transfert de charge, eu égard à leurs coefficients d'extinction élevés, sans cependant spécifier l'origine du transfert.

Les complexes de Cu(III) et Ag(III) ont très tôt attiré l'attention des chimistes analystes, particulièrement en analyse organique. G. Beek [32, 33] dosa les substances aussi complexes que le glucose, les acides aminés et les protéines, les globulines et les albumines, par oxydation de ceux-ci par le Cu(III) complexé, soit par le tellurate, soit par le périodate. On peut néanmoins émettre des doutes quant à la précision des résultats obtenus. En effet, certaines substances analysées étaient de provenance biologique tels que le sang, l'urine et les sérums où les autres espèces réductrices sont susceptibles d'existence. La détermination du point équivalent fut longtemps l'un des problèmes les plus délicats. Des études y relatives furent entreprises [34, 35] et on arriva à doser diverses substances organiques avec une précision relativement bonne [36-40]. Toutefois, le problème d'interférences n'en reste moins crucial. A une échelle beaucoup moindre, les complexes de Cu(III) et Ag(III) ont été appliqués au dosage de composés inorganiques [34, 36, 37]. Il est à remarquer que l'oxydation des substances analysées requiert des temps relativement longs, allant d'une demi-heure à

quatre heures et souvent à chaud, ce qui rend encore les résultats incertains étant donné que ces complexes sont thermiquement instables (cet aspect est traité au chapitre 6).

G. W. Movius [41] rapporte une étude cinétique sur l'oxydation de quelques alcools primaires et secondaires par le bis(périodato)cuprate(III). Celui-ci déduit que l'espèce oxydante est le monopériodato-cuprate(III) libéré simultanément avec l'anion périodate, ces derniers étant en équilibre avec le bis(périodato)cuprate(III). Toutefois l'auteur conclut que ce complexe n'est pas un oxydant aussi efficace pour les alcools qu'il le croyait et ne semble pas présenter beaucoup d'intérêt pratique.

Il est certain que l'étude des complexes de Cu(III), Ag(III) et Au(III) présente quelques difficultés. Citons, à titre d'exemple, leur domaine d'existence réduit selon l'acidité, leur sensibilité thermique ainsi que leur très faible solubilité en milieu non aqueux. On comprend dès lors pourquoi peu de progrès ont été réalisés dans ce domaine de recherche alors que l'existence de ces complexes est pratiquement certaine depuis près d'un demi-siècle.

Parmi les chercheurs qui ont étudié les complexes bis(tellurato) et bis(périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III), peu se sont penchés sur leur composition stœchiométrique et la formulation de Malatesta reste la

charnière de la plupart des travaux. On remarque une divergence sur le degré de protonation de ces complexes, la charge anionique telle que proposée par Malatesta [5, 6] étant pratiquement sans conteste. Si protons il y a, seraient-ils liés à l'espèce anionique par pure attraction électrostatique comme l'élément alcalin associé? Ce qui justifierait la formulation jusqu'alors admise. Seraient-ils associés aux ligands comme le laissent penser les résultats d'études de Kirschenbaum et coll. [14] sur la cinétique et le mécanisme de complexation de l'argent(III) par les ligands tellurate et périodate? Par ailleurs, on note une insuffisance d'étude des propriétés optiques de cette famille de complexes, à laquelle s'ajoute une divergence quant à la position, l'intensité et l'interprétation des bandes observées.

Notre travail a pour but de recherche, d'une part la mise au point de méthodes de synthèse permettant l'obtention de produits aussi purs que possibles et la détermination analytique de la composition stoéchiométrique de ces complexes; d'autre part la présence éventuelle de protons sera examinée et si protons il y a, nous nous consacrerons à la détermination du degré de protonation de ces complexes, et par conséquent de leur charge anionique. Enfin nous nous pencherons sur l'étude des spectres électroniques des complexes bis(tellurato) et bis(périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III).

2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

2.1. Bis(tellurato)argentate(III)

La synthèse de ce complexe selon la méthode proposée par L. Malatesta [6] est laborieuse, à cause d'une part, de la faible solubilité du sulfate d'argent et de l'oxyde de tellure utilisés comme réactifs, d'autre part, de la formation d'un résidu noir trop abondant résultant de la décomposition du complexe lors de l'ébullition prolongée nécessaire à la destruction de l'excès de peroxydisulfate de potassium.

Nous avons, pour ce faire, appliqué la méthode proposée par Jaiswal et Yadava [37]. Tous les réactifs utilisés, sauf indication contraire, sont des produits Merck p.a.

Dans un ballon de 500ml, on mélange 1,36g de AgNO_3 , 3,8g de K_2TeO_3 , 6,5g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 18g de KOH. L'ordre d'addition est sans importance. A ce mélange, on ajoute 250ml d'eau déminéralisée et on chauffe sous agitation continue pendant 30 minutes. On observe après 15 minutes la formation d'une mousse jaune-orangée. L'ébullition est poursuivie pendant 15 minutes. Après refroidissement, la solution est séparée de son résidu noir par filtration sur creuset filtrant. L'excès de peroxydisulfate est contrôlé par la méthode décrite par Jaiswal et Yadava [37]. Le chauffage à ébullition est poursuivi jusqu'à ce que le test du peroxydisulfate soit négatif.

Cette méthode de synthèse, bien que meilleure que celle de Malatesta [6], comporte néanmoins quelques inconvénients. L'emploi du tellurite de potassium (K_2TeO_3) nécessite l'oxydation du Te(IV) en Te(VI), ce qui entraîne l'utilisation d'une grande quantité de persulfate de potassium. De plus, à défaut d'une méthode de cristallisation, l'excès d'oxydant est éliminé par une ébullition prolongée, conduisant à une destruction partielle du complexe.

La substitution du tellurite de potassium par l'acide tellurique (H_6TeO_6) donne des résultats très satisfaisants. L'usage de celui-ci offre l'avantage, sinon d'éliminer, du moins de diminuer la quantité de sulfate de potassium formé lors de la synthèse, ce qui évite la co-précipitation de ce dernier avec le complexe lors de la cristallisation.

La cristallisation du sel sodique selon le procédé proposé par L. Malatesta [6] présente quelques inconvénients: la concentration sous vide donne lieu à un composé pâteux contenant des sels étrangers qui co-précipitent avec le complexe désiré, particulièrement le sulfate de potassium. L'échange au sulfate de sodium 10% dans l'eau entraîne la formation du sulfate de potassium en gros excès, augmentant ainsi les risques de co-précipitation. Nous avons mis au point le mode opératoire ci-dessous.

Dans un ballon de 500ml on met : 1,36g de $AgNO_3$; 3,67g de H_6TeO_6 ; 5,5g de $K_2S_2O_8$ et 9g de KOH. A ce mélange on

ajoute environ 100ml d'eau déminéralisée. Notons une fois de plus que l'ordre d'addition est sans importance. On fait bouillir le mélange, après 15 minutes d'ébullition, on observe une mousse jaune-orangée. Le chauffage est poursuivi pendant près de 15 minutes. On laisse refroidir le mélange à la température ambiante et on filtre sur un creuset filtrant (jamais filtrer sur un papier filtre car le complexe est réduit). La solution est refroidie dans un bain de glace pour précipiter le plus possible de sulfate de potassium et on refiltre à froid. Il en résulte une solution rouge-orangée limpide que l'on laisse revenir à la température ambiante. On ajoute au complexe, 40ml d'une solution aqueuse de NaNO_3 50% (en excès) et on laisse reposer. On observe aussitôt après, le début de la cristallisation. Celle-ci est achevée lorsque la solution surnageante est incolore, ce qui peut aller jusqu'à 12 heures. Les cristaux ainsi formés sont séparés de la solution par filtration et lavés plusieurs fois à l'eau déminéralisée, jusqu'à ce que l'on observe le début de la dissolution du complexe, celle-ci est visualisée par le passage à travers le creuset d'une solution rouge-orangée. Les cristaux obtenus sont redissous dans un minimum d'eau à 80°C et la filtration est effectuée à chaud. On laisse cristalliser à température ambiante. On peut accélérer la cristallisation par adjonction d'un petit volume de NaNO_3 50% (~10ml). Le complexe est lavé à l'eau déminéralisée, les cristaux isolés sont séchés au dessiccateur sous vide.

2.2. Bis(périodato)argentate(III)

La quantité et la nature des réactifs mises à part, le mode opératoire est le même que celui adopté pour la synthèse du bis(tellurato)argentate(III). Les réactifs utilisés sont: 1,36g de AgNO_3 ; 3,42g de NaIO_4 ; 3g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 9g de KOH . L'emploi du périodate de sodium présente l'avantage d'éviter la précipitation du sulfate de potassium. Le complexe bis(périodato)argentate(III) a été aussi recristallisé comme décrit pour le bis(tellurato)argentate(III). Il se forme des cristaux rouge-orangés.

2.3. Bis(tellurato)cuprate(III)

Nous avons, pour la synthèse de ce complexe, légèrement modifié la méthode proposée par Chandra et Yadava [35]. Les réactifs suivants ont été utilisés: 1,56g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 3g de H_6TeO_6 ; 1g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 8g de KOH . Notons que ce complexe est parfaitement synthétisé quand on met à réagir les réactifs à la température ambiante. La cristallisation du dérivé sodique selon la méthode de Malatesta est à rejeter pour des raisons ci-dessus évoquées; et pour ce faire, nous avons appliqué le mode opératoire proposé pour la cristallisation de sel sodique du bis(tellurato)argentate(III), avec des résultats parfaitement satisfaisants. Des cristaux en paillettes rouge-bruns sont isolés. Les essais de recristallisation de ce complexe se sont avérés vains, le complexe se détruisant à chaud. Nous avons travaillé avec des cristaux

de première cristallisation.

2.4. Bis(périodato)cuprate(III)

Les conditions expérimentales étant identiques que ci-dessus, nous avons mis à réagir: 1,56g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2,67g de NaIO_4 ; 1g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 8g de KOH.

La cristallisation a été effectuée dans les conditions décrites pour le bis(tellurato)argentate(III), sans toutefois pouvoir recristalliser le complexe. Ce dernier se détruit à chaud. On obtient par la première cristallisation, des cristaux bruns foncés.

2.5. Bis(tellurato)aurate(III)

Comme pour les homologues de cuivre(III) et d'argent(III), la synthèse des complexes bis(tellurato) et bis(périodato)-aurate(III) a été effectuée en modifiant la méthode proposée par Malatesta [5, 6].

A 1g de HAuCl_4 , on ajoute 2g de K_2TeO_4 , 3g de KOH et 100ml d'eau déminéralisée. Le mélange est chauffé jusqu'à dissolution complète des réactifs. La couleur jaune intense de la solution de AuCl_4^- disparaît progressivement jusqu'à coloration jaune pâle persistante, ce qui s'observe environ

deux heures après la dissolution des réactifs. On ajoute ensuite 1g de K_2TeO_4 dissous dans un minimum d'eau déminéralisée et on laisse reposer. Le mélange est pratiquement incolore après trois heures. On observe cependant de petites suspensions brunâtres dans la solution; celles-ci seraient dues à de l'or colloïdal. On filtre sur creuset et au filtrat, on ajoute 40ml d'une solution aqueuse de $NaNO_3$ 50% et on laisse cristalliser environ 12 heures. Des cristaux blancs en paillettes sont séparés des eaux-mères et lavés à l'eau déminéralisée.

Les cristaux obtenus sont redissous dans un minimum d'eau légèrement basifiée au KOH (pH ~ 12). 20ml d'une solution aqueuse de $NaNO_3$ 50% sont rajoutés au complexe et on laisse cristalliser à la température ambiante. Des cristaux blancs en paillettes sont isolés, lavés à l'eau déminéralisée et enfin séchés au dessiccateur sous vide.

2.6. Bis(périodato)aurate(III)

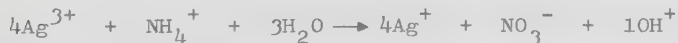
Pour la synthèse et la cristallisation de celui-ci, nous avons suivi le procédé appliqué au bis(tellurato)-aurate(III). Les réactifs utilisés à cette fin sont: 1g de $HAuCl_4$, 3g de KOH et 3,5g de KIO_4 .

Nous avons procédé à la recristallisation selon la méthode appliquée au bis(tellurato)argentate(III). Des cristaux jaune pâles ont été isolés.

2.7. Remarques

Lors de la recristallisation du bis(tellurato) et du bis(périodato)argentate(III), il reste sur le creuset filtrant un résidu blanchâtre. Ceci a été aussi observé par G. L. Cohen et coll. [8] dans le cas du bis(périodato)-argentate(III); ce résidu a été identifié comme étant un mélange de AgIO_3 et NaIO_3 .

Il est curieux que l'on soit dans l'obligation d'échanger Na-K comme si la synthèse directe de ces complexes à partir des sels sodiques était à priori exclue. Nous avons en vain tenté de préparer le bis(tellurato)argentate(III) à partir des réactifs ci-contre: AgNO_3 , H_6TeO_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et NaOH dans les rapports molaires identiques à ceux des réactifs requis pour la synthèse de ce complexe comme décrit ci-dessus. C. Carman [42] fait remarquer que l'anion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxyde Ag^+ en Ag^{3+} et celui-ci oxyde à son tour NH_4^+ en NO_3^- selon les réactions :



Ce mécanisme pourrait justifier la non-formation du complexe bis(tellurato)argentate(III) en présence du peroxydisulfate d'ammonium. Si telle devait en être la raison, la substitution du persulfate d'ammonium par le persulfate de sodium devrait permettre la réussite de cette synthèse. En effet, en faisant réagir AgNO_3 , H_6TeO_6 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et NaOH dans les

proportions molaires identiques à celles des réactifs habituellement utilisés, nous avons préparé le complexe bis(tellurato)argentate(III). Le spectre d'absorption UV-visible du produit de synthèse montre deux maximums d'absorption à 345 et 266nm. L'analyse gaussienne permet d'identifier les deux maximums d'absorption respectifs à 347 et 266nm (les spectres électroniques des complexes étudiés sont traités au chapitre 7). Il est évident que le rendement de cette synthèse est très faible à cause de la faible solubilité du dérivé sodique de ce complexe, co-précipitant avec les oxydes d'argent noirs formés lors de la synthèse. G. L. Cohen, rapportent L. J. Kirschenbaum et coll. [14] avait essayé de synthétiser ce complexe par oxydation électrochimique d'une anode d'argent dans l'hydroxyde de sodium concentré ($12,0 \text{ M} \leq [\text{NaOH}] \leq 19,3 \text{ M}$), mais sans succès, pourtant sans problème dans l'hydroxyde de potassium. Les raisons de cet échec sont à attribuer à la faible solubilité du complexe sodique plutôt qu'à quelque rôle catalytique du potassium. L.J.Kirschenbaum et coll. [14], signalent avoir réussi cette synthèse par voie électrochimique dans l'hydroxyde de sodium 1,2M.

3. ETUDE ANALYTIQUE

3.1. Analyse préliminaire

En vue d'avoir une idée de la composition élémentaire de ces complexes, nous avons effectué une analyse d'orientation par spectroscopie électronique ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Seuls les complexes bis(tellurato) et bis(périodato)cuprate(III) et argentate(III) ont été soumis à cette étude. Nos échantillons ont été analysés au laboratoire de spectroscopie photoélectronique du département de chimie inorganique et analytique. L'appareil utilisé est le spectromètre "Varian IEE 15", équipé d'une anticathode de magnésium.

3.1.1. Résultats et discussions

Les résultats de cette analyse sont exprimés en nombre d'atomes par molécule de complexe, sauf ceux de l'eau, présentés en rapport molaire.

Tableau 1.

Bis(périodato)argentate(III)

Ag	I	O	Na	K	H ₂ O
2,7(0,3)	2	12	5	0	5

Bis(périodato)cuprate(III)

Cu	I	O	Na	K	H ₂ O
1(0,5)	2	12	4	1	3,8

Bis(tellurato)argentate(III)

Ag	Te	O	Na	K	H ₂ O
1,5(1,2)	2	13	7	0	12,5

Bis(tellurato)cuprate(III)

Cu	Te	O	Na	K	H ₂ O
1(0,8)	2	13,5	5	0	11,5

L'analyse par ESCA de l'argent et du cuivre donne lieu à deux valeurs, la valeur entre parenthèse est attribuée aux satellites. Par ailleurs, on observe des valeurs anormalement élevées, particulièrement dans le cas des complexes d'argent. Il est connu que les spectres photoélectroniques de composés de Cu(II) présentent des satellites d'intensités variables selon le composé [43]. De plus, il a été observé que certains composés de Cu(II) subissent une photoréduction [43] dans le spectromètre, celle-ci pouvant être totale selon le temps d'irradiation et la température de l'expérience. Citons à titre d'exemple l'acétate de cuivre(II), Cu(OAc)₂.H₂O, qui, après 30 minutes ne manifeste plus que des pics de Cu(I).

Les résultats ci-dessus laissent penser à deux phénomènes conjugués, à savoir la présence des satellites et la photoréduction du Cu(III) et Ag(III), ce dernier phénomène étant probablement le plus important, ce qui conduirait à des valeurs aussi élevées, car on observerait simultanément au moins deux espèces de ces éléments.

Le nombre de molécules d'eau par molécule de complexe est déterminé par identification de l'oxygène y associé, celui-ci pouvant être distingué de l'oxygène lié soit au tellure, soit à l'iode. Toutefois, on ne peut se fier à ces valeurs car la technique utilisée exige un vide poussé ($\sim 10^{-7}$ mm Hg), d'où les risques de déshydratation.

L'analyse ESCA a révélé la présence des atomes de carbone dans les complexes étudiés allant de 4 à 7 par molécule de complexe et ceux-ci y seraient sous forme de carbonate. Cependant les analyses microchimiques ne montrent pratiquement pas de présence de carbonate, sinon qu'à l'état de traces dans certains cas (voir les résultats d'analyse quantitative). Il y a lieu de penser que ce carbonate proviendrait du dioxyde de carbone atmosphérique ou de l'interaction de l'échantillon avec la bande adhésive servant de support dans l'analyse ESCA. Il a été en effet observé [44] que le dioxyde de carbone atmosphérique forme le carbonate à la surface des oxydes de lanthane(III) réduits en poudre.

On peut néanmoins relever que l'analyse ESCA, pour les rapports $\text{Te} : \text{O} = 1 : 2$ et $\text{I} : \text{O} = 2 : 12$, la précision de la méthode étant de 10%, confirme les résultats antérieurs [5-8, 12], et que le rapport $\text{I} : \text{O} : \text{Na} = 2 : 12 : 5$ pour le complexe bis(périodato)argentate(III), est en accord avec les observations de G. L. Cohen et G. Atkinson [8].

Il est évident que l'intérêt de la spectroscopie ESCA, comme technique d'analyse qualitative est sans conteste, toutefois, ses possibilités en analyse quantitative restent limitées. Il est à relever cependant que la technique ESCA, malgré ses limitations, oriente l'analyse quantitative, d'où l'intérêt de la méthode.

3.2. Analyse quantitative

3.2.1. Cu, Ag, Au, Te

Les éléments Cu, Ag, Au, ont été dosés tout au long de ce travail par spectrophotométrie d'absorption atomique dans la flamme air-acétylène. Le tellure a été dosé par ce procédé dans le cas du complexe bis(tellurato)aurate(III), dans d'autres cas, cet élément a été déterminé par pulse polarographie différentielle sous forme de $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$.

L'appareil utilisé pour l'absorption atomique est le spectrophotomètre PYE UNICAM S.P. 1900, équipé de lampes à

cathode creuse. Nous décrivons ci-dessous, les conditions optimales d'analyse pour chaque élément.

Cu :

- longueur d'onde : 324,8 nm
- largeur de la fente : 0,1 mm
- intensité de courant : 5 mA
- domaine de linéarité : $1,10^{-5}$ - $8,10^{-5}M$.

Ag :

- longueur d'onde : 328,1 nm
- largeur de la fente : 0,2 mm
- intensité de courant : 4 mA
- domaine de linéarité : $5,10^{-6}$ - $2,10^{-5}M$.

Au :

- longueur d'onde : 342,8 nm
- largeur de la fente : 0,2 mm
- intensité de courant : 10 mA
- domaine de linéarité : 10^{-5} - $8,10^{-5}M$.

Te :

- longueur d'onde : 214,3 nm
- largeur de la fente : 0,2 mm
- intensité de courant : 6 mA
- domaine de linéarité : 10^{-4} - $8,10^{-4}M$.

Le dosage de ces éléments a été effectué, soit par la méthode de l'étalon interne, soit par la méthode de la droite d'étalonnage. Le recoupement des résultats permet d'observer que les autres éléments constituant le complexe, particulièrement Na^{+} , n'interfèrent pas. Les solutions standards de

cuivre ont été préparées à partir du titrisol-étalon Merck de concentration $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$, tandis que celles d'argent, à partir du titrisol AgNO_3 0,1000M, d'origine Merck aussi. Pour l'analyse du tellure, les solutions de référence ont été préparées à partir de l'acide tellurique $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Analar BDH, tandis que pour l'or, à partir du métal pur à 99,999%, et dissolution de celui-ci dans l'eau régale.

Le dosage du tellure par spectrophotométrie d'absorption atomique mérite quelque attention. En effet, le domaine de linéarité proposé [45] est de $8 \cdot 10^{-6}$ à $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ à 214,3 nm. A cette longueur d'onde, le bruit de fond, dans cette gamme de concentration, est tel qu'il est impossible de faire une détermination quantitative fiable. On peut éviter cet inconvénient en utilisant un correcteur de bruit de fond au deutérium [45], quoique, à cette longueur d'onde, la correction n'est pas aussi efficace que souhaitée. Nous avons travaillé dans une gamme de concentration où normalement la loi de Lambert-Beer n'est pas respectée. Le spectrophotomètre Pye Unicam S.P. 1900 est équipé d'un dispositif de correction de courbure si bien que nous avons pu obtenir un domaine linéaire de concentration de 10^{-4} à $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ avec une atténuation de dix, éliminant ainsi les erreurs dues au bruit de fond. Les résultats obtenus par absorption atomique et par polarographie se recoupent à 1% près.

3.2.2. Na, K

Les métaux alcalins ont été dosés par spectrophotométrie d'émission de flamme, dans un mélange gazeux air-acétylène.

L'analyse a été effectuée au spectrophotomètre PYE UNICAM

S.P. 1900 dans les conditions suivantes :

Na :

- longueur d'onde : 589,0 nm
- largeur de la fente : 0,1 mm
- domaine de linéarité : 10^{-5} - 8.10^{-5} M.

K :

- longueur d'onde : 766,5 nm
- largeur de la fente : 0,2 mm
- domaine de linéarité : 10^{-5} - 8.10^{-5} M.

Les solutions standards ont été préparées à partir des titrisols-étalons Merck de concentration $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$. Seule la méthode de l'étalonnage interne a été appliquée au dosage du potassium. En effet le sodium, en concentration au moins aussi importante que celle du potassium, interfère sur la détermination de celui-ci [46]. Rappelons que la cristallisation de ces complexes nécessite la substitution du sodium au potassium, et si celui-ci y est, ce n'est plus qu'à l'état de traces. Dans ces conditions, l'étalonnage interne s'impose.

Le dosage du sodium est singulièrement compliqué par des pollutions d'origines diverses, notamment les détergents

de nettoyage, le sodium provenant du verre, la contamination du brûleur en cours d'analyse et la qualité d'eau de dilution (l'eau déminéralisée, généralement utilisée est particulièrement concentrée en sodium après chaque régénération des colonnes). Toutefois, les plus gênantes sont surtout les deux premières, les autres pouvant être aisément évitées. Au cours de nos analyses de sodium, les flacons préalablement lavés ont été traités à l'acide nitrique ~2M pendant au moins 8 heures, ensuite rincés à l'eau déminéralisée. Ceux-ci sont ensuite remplis d'eau déminéralisée qui est aspirée dans le spectrophotomètre en vue de détecter le signal du sodium. L'opération est répétée jusqu'à ce que le signal soit nul. Il peut paraître superflu de faire état de tels détails, mais cela s'impose car une erreur sur la détermination de cet élément peut conduire à des conclusions aberrantes se répercutant sur toute la suite de la recherche. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

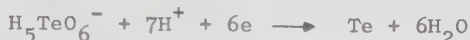
3.2.3. $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$

En 1956, I. M. Issa et coll. [47] observent la réduction du tellure(VI) sur une goutte de mercure tombante dans un domaine de pH allant de 2 à 12. A $\text{pH} < 5$, deux vagues polarographiques sont observées [48], tandis qu'à $\text{pH} > 5$ une seule vague de réduction apparaît. L'apparition de deux vagues de réduction en milieu acide est attribuée par les auteurs à la présence de deux espèces électro-

actives en équilibre :



A pH > 5, seul H_5TeO_6^- se réduit en Te(0) selon l'équation :



Une relation linéaire entre le courant de réduction i et la concentration totale en acide tellurique laisse penser à une possibilité de dosage polarographique de $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$ en solution aqueuse comme le suggèrent I. M. Issa et coll. [48].

Nous avons étudié les possibilités de dosage polarographique du tellurate à différents pH afin de déterminer ce dernier dans les complexes synthétisés. La "différentielle pulse polarographie" a été choisie pour ses avantages par rapport à la polarographie classique [49]. Les polarogrammes ont été enregistrés au moyen du polarographe "PAR-Electrochemistry System 170". L'électrode indicatrice est l'électrode à goutte de mercure tombante avec les caractéristiques suivantes : temps de goutte : 1 sec; pulse : 10 mV. L'électrode de référence utilisée est Ag/AgCl; les potentiels sont donnés par rapport à celle-ci. Un fil de platine a servi d'électrode auxiliaire. Une solution aqueuse 10^{-2}M en Na_2SO_4 p.a. servait d'électrolyte de base. L'oxygène dissous était éliminé par barbotage d'azote pendant 30 minutes. Toutes les expériences ont été effectuées à température constante de 25°C. Les pH des solutions étudiées ont été ajustés par adjonction soit de l'acide sulfurique, soit de l'hydroxyde de sodium.

On observe deux pics de réduction polarographique à pH $3,0 \pm 0,5$ [fig. 1], en accord avec les observations antérieures [48, 49]. Deux formes d'acide tellurique sont réduites à l'électrode, à savoir H_6TeO_6 à -1100 mV et $H_5TeO_6^-$ à -1250 mV. Il est à remarquer que l'intensité du courant de réduction, proportionnelle à la concentration de l'espèce réduite, augmente avec la concentration pour le pic à -1100 mV tandis qu'elle diminue pour le pic à -1250 mV. On sait que le degré de dissociation augmente avec la dilution, ainsi la forme déprotonnée ($H_5TeO_6^-$) est prédominante aux faibles concentrations tandis que la forme non dissociée (H_6TeO_6) est beaucoup plus importante aux concentrations élevées.

A pH $5,5 \pm 0,5$, on n'observe qu'un seul pic de réduction à -1250 mV [fig. 2]. Cela ne présume pas de la dissociation totale de H_6TeO_6 en $H_5TeO_6^-$ à pH $5,5 \pm 0,5$ étant donnée sa constante de dissociation de $10^{-7,6}$ [49], mais au voisinage de l'électrode de mercure, le pH est suffisamment élevé pour n'avoir que l'espèce anionique. Le courant de réduction est proportionnel à la concentration du tellure(VI).

En milieu basique, on observe aussi un seul pic de réduction à -1250 mV. Nous donnons, à titre d'illustration les courbes polarographiques enregistrées à pH $9,0 \pm 0,5$ [fig. 3], pour différentes concentrations de $Te^{VI}O_6^{6-}$. Il est à remarquer que l'analyse quantitative de $Te^{VI}O_6^{6-}$ est en principe possible aux pH > 5 , toutefois l'interférence

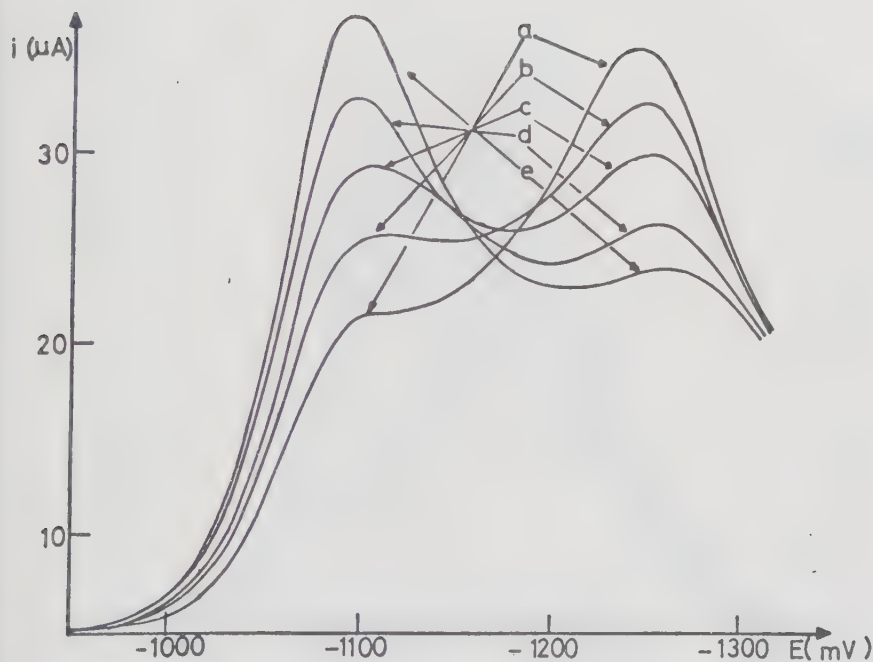


Figure 1 : Polarogramme du tellurate à pH $3,0 \pm 0,5$;

concentration totale en $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$:

- (a) : $1,92 \cdot 10^{-4} \text{M}$
- (b) : $2,44 \cdot 10^{-4} \text{M}$
- (c) : $2,95 \cdot 10^{-4} \text{M}$
- (d) : $3,73 \cdot 10^{-4} \text{M}$
- (e) : $4,48 \cdot 10^{-4} \text{M}$

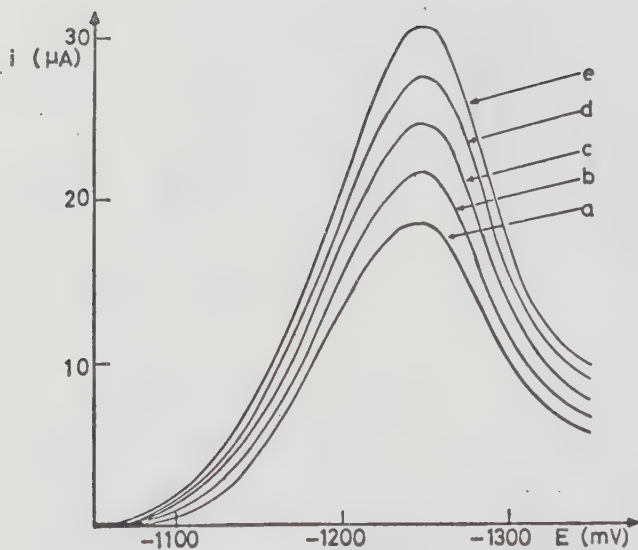


Figure 2 : Polarogramme du tellurate à pH $5,0 \pm 0,5$;

concentration en $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$:

(a) : $2,04 \cdot 10^{-4} \text{M}$

(b) : $2,31 \cdot 10^{-4} \text{M}$

(c) : $2,58 \cdot 10^{-4} \text{M}$

(d) : $2,85 \cdot 10^{-4} \text{M}$

(e) : $3,12 \cdot 10^{-4} \text{M}$

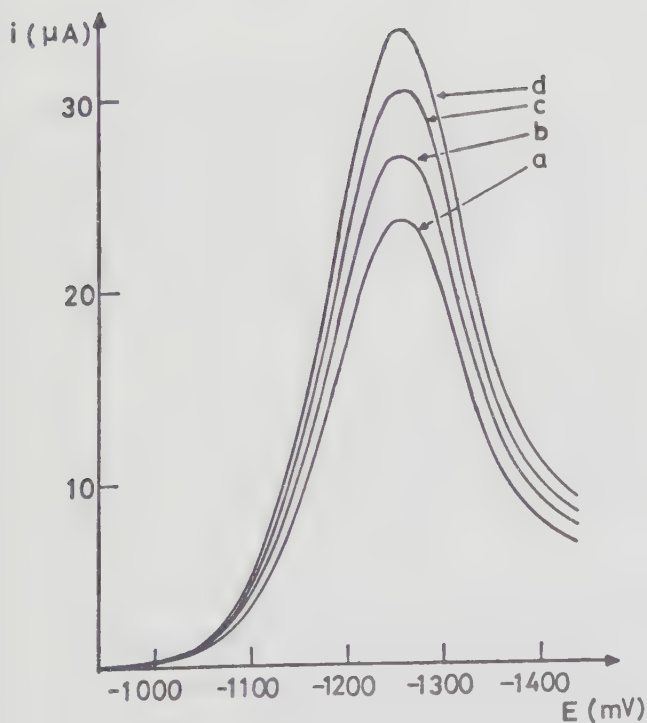


Figure 3 : Polarogramme du tellurate à pH $9,0 \pm 0,5$;
concentration en $Te^{VI}O_6^{6-}$:

- (a) : $2,48 \cdot 10^{-4} M$
- (b) : $2,71 \cdot 10^{-4} M$
- (c) : $2,95 \cdot 10^{-4} M$
- (d) : $3,18 \cdot 10^{-4} M$

des hydroxydes des métaux de transition est à craindre en milieu basique, ainsi le dosage a-t-il été effectué à $\text{pH } 5,0 \pm 0,5$.

Le tellure(VI) est libéré du complexe par décomposition de celui-ci à l'acide sulfurique. Une aliquote de la solution résultante est prélevée et placée dans un ballon jaugé de 500 ml. On ajoute l'électrolyte de base de façon à avoir la concentration finale 10^{-2}M en Na_2SO_4 , le pH est ajusté à $5,5 \pm 0,5$ et on complète au trait de jauge. Cette solution est transvasée dans la cuve polarographique. L'étalonnage est effectué par la méthode des additions successives. Les volumes des substances respectives sont tels que le pH ne soit pratiquement pas modifié.

La figure 4 montre la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel pour le tellurate du complexe bis(tellurato)cuprate(III) avant (a) et après adjonction d'étalon (b - g), tandis que cette variation est représentée par la figure 5 pour le tellurate du complexe bis(tellurato) argentate(III) avant (a) et après (b - e) addition d'étalon.

Dans un cas, nous avons dosé, à titre comparatif, le tellure du complexe aurique aussi bien par polarographie que par spectrophotométrie d'absorption atomique avec des résultats parfaitement concordants. La méthode optique a été adoptée par la suite pour sa simplicité et sa rapidité.

La variation de l'intensité du courant de réduction en fonction de la concentration en $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$ est représentée par la figure 6 pour le bis(tellurato)cuprate(III) et par la figure 7 pour le bis(tellurato)argentate(III). La variation $i = f(\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-})$ représente une équation du premier degré de type $y = ax + b$. La valeur de x pour $y = 0$ correspond à la concentration de $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$ dans l'échantillon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 (page 46).

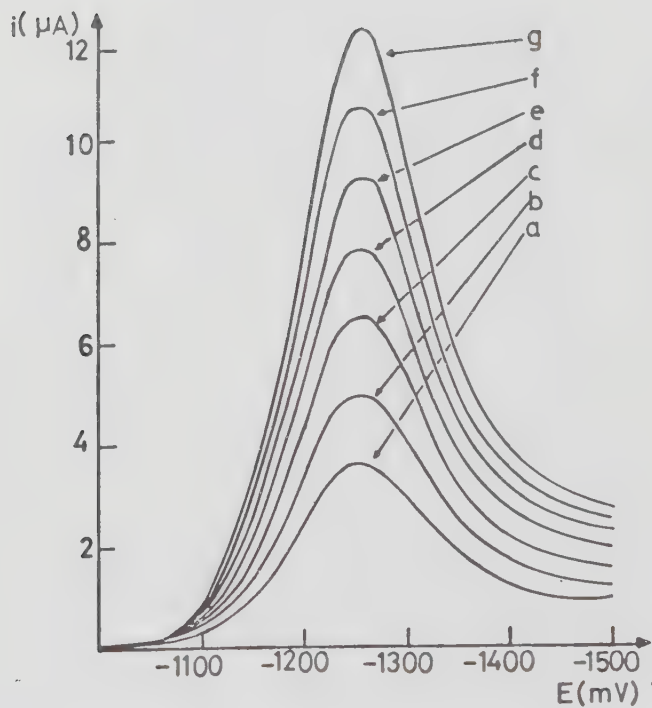


Figure 4 : Polarogramme du tellurate dans le complexe bis(tellurato)cuprate(III) à $pH\ 5,5 \pm 0,5$; concentration en $Te^{VI}O_6^{6-}$:

- (a) : x
- (b) : x + $3,90 \cdot 10^{-5} M$
- (c) : x + $7,77 \cdot 10^{-5} M$
- (d) : x + $1,16 \cdot 10^{-4} M$
- (e) : x + $1,54 \cdot 10^{-4} M$
- (f) : x + $1,92 \cdot 10^{-4} M$
- (g) : x + $2,29 \cdot 10^{-4} M$

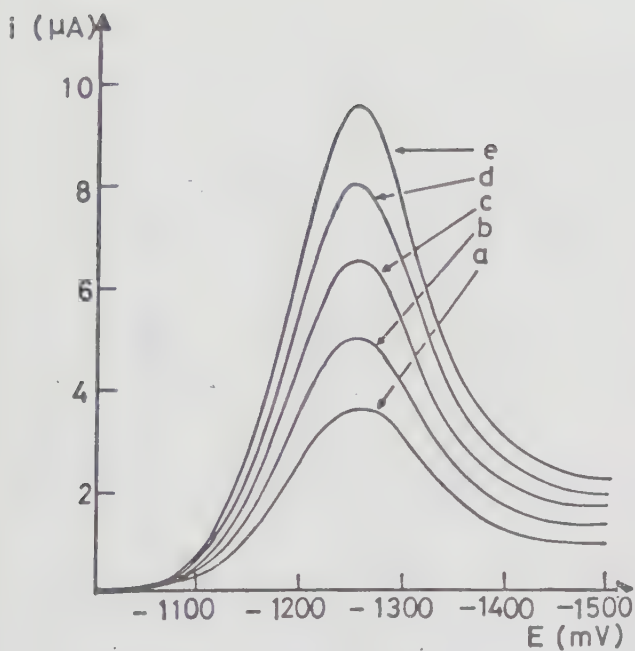


Figure 5 : Polarogramme du tellurate dans le complexe bis(tellurato)argentate(III) à pH $5,5 \pm 0,5$; concentration en $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6^{6-}$:

- (a) : x
- (b) : x + $3,90 \cdot 10^{-5} \text{M}$
- (c) : x + $7,77 \cdot 10^{-5} \text{M}$
- (d) : x + $1,16 \cdot 10^{-4} \text{M}$
- (e) : x + $1,92 \cdot 10^{-4} \text{M}$

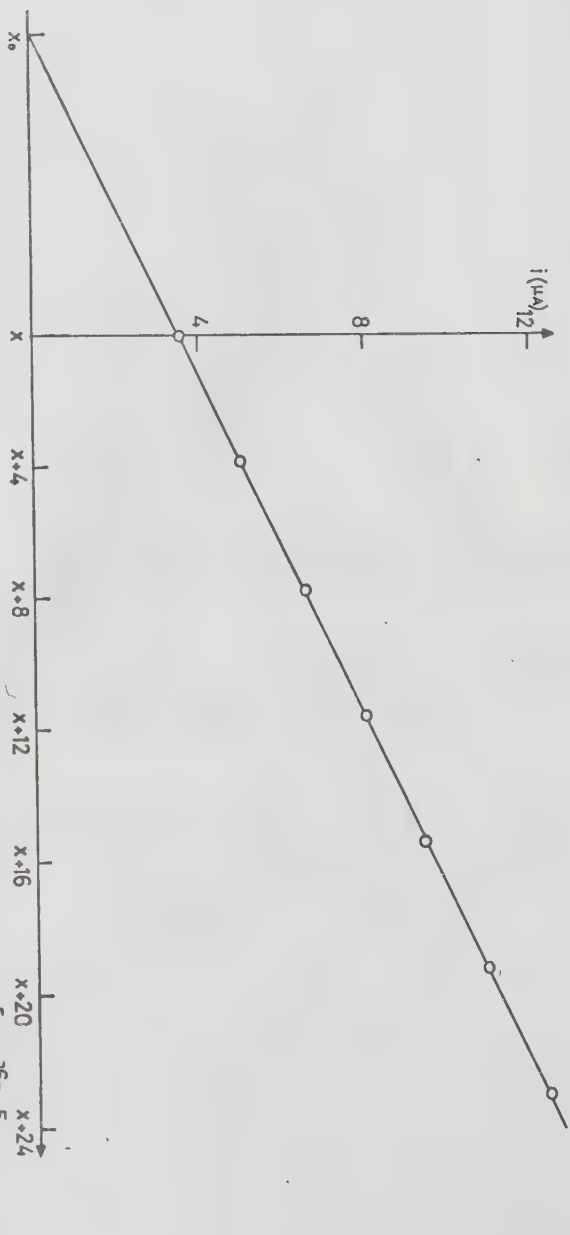


Figure 6 : Variation de l'intensité de courant en fonction de la concentration en TeO_6^{VI-} pour le complexe bis(tellurato)cuprate(III) $r = 0,9999$

$X_o = 9,44 \cdot 10^{-5} M$

$[TeO_6^{VI-}]_i = 2,36 \cdot 10^{-2} M$

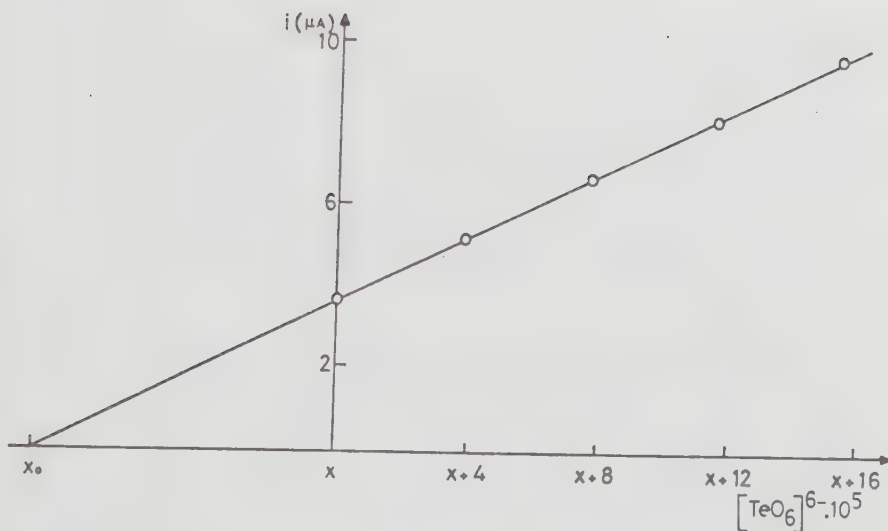


Figure 7 : Variation de l'intensité de courant en fonction de la concentration en $Te^{VI}O_6^{6-}$ pour le complexe bis(tellurato) argentate(III)

$$r = 0,9998$$

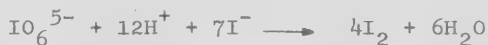
$$x_0 = 9,16 \cdot 10^{-5} M$$

$$[Te^{VI}O_6]_i^{6-} = 2,29 \cdot 10^{-2} M$$

3.2.4. $\text{I}^{\text{VII}}\text{O}_6^{5-}$

Le dosage du périodate dans les complexes bis(périodato) cuprate(III) et argentate(III) a été effectué en adaptant la méthode proposée par G. L. Cohen et coll. [8]. Le périodate est libéré par destruction d'une quantité connue ($\sim 1\text{g}$) de complexe à l'acide sulfurique dilué; la solution résultante est ajustée à un volume exactement connu.

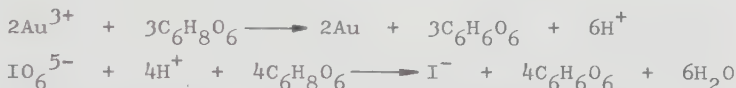
Dans le cas du bis(périodato)cuprate(III) une prise de 5 ml est prélevée, on ajoute à celle-ci 10 ml de H_2SO_4 0,05M et 5 ml de KI 0,1M (celui-ci est en léger excès). L'iode libéré est titré par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,1M titrisol Merck. Les réactions d'oxydoreduction sont schématiquement représentées par les équations :



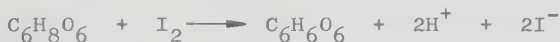
Pour le complexe bis(périodato)argentate(III), l'ion Ag^+ est précipité, après destruction du complexe, sous forme de AgCl par addition de NaCl ($\sim 1\text{g}$) p.a. dissous dans un minimum d'eau. On procède ensuite comme décrit dans le cas du complexe de cuivre.

Le dosage du périodate dans le complexe bis(périodato)aurate(III) présente quelques difficultés. En effet, nous avons constaté que Au^{3+} libéré par traitement du complexe à l'acide oxyde aussi I^- en I_2 sans toutefois connaître le

degré d'oxydation final de l'or et si la réaction est quantitative. De plus, il est connu que Au(I), qui résulterait de la réduction par I^- , forme des complexes avec l'anion thiosulfate. Tous ces facteurs rendent impossible la détermination quantitative de IO_6^{5-} par la méthode ci-dessus décrite. Le dosage du périodate dans le complexe d'or(III) a été réussi grâce à la possibilité de réduction simultanée de l'or(III) et du périodate par l'acide ascorbique. En effet, celui-ci réduit l'or(III) en or(0) et l'iode(VII) en iode(-I) selon les réactions :



Par ailleurs, l'acide ascorbique est aisément oxydé par l'iode en acide déhydroascorbique :



Nous avons appliqué les propriétés oxydo-réductrices de l'acide ascorbique au dosage du périodate dans le complexe bis(périodato)aurate(III). Une prise exactement connue est traitée à l'acide sulfurique dilué en vue de libérer le périodate et l'or(III), le volume est ajusté à 100 ml. La teneur en or est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Des aliquotes de 20 ml sont prélevées et à celles-ci est ajouté un excès connu d'une solution aqueuse fraîchement préparée d'acide ascorbique p.a. La solution d'acide ascorbique doit être fraîche pour éviter l'oxydation de celui-ci par l'oxygène de l'air. L'oxygène dissous ne présente pas de risques, la réaction étant extrêmement

lente par rapport à celle du périodate et de l'or(III). L'excès d'acide ascorbique est titré en retour par une solution titrisol d'iode 0,05M. La quantité totale d'acide ascorbique réduit et la fraction oxydée par Au(III) étant connues, par différence, on détermine la fraction oxydée par IO_6^{5-} , et par conséquent, la quantité de celui-ci dans le complexe. La teneur en périodate (tableau 2), pour les différents complexes, est une moyenne d'au moins trois déterminations.

3.2.5. H_2O

La teneur en eau des substances chimiques est généralement déterminée par la méthode de Karl-Fischer, de loin la meilleure à cette fin. Toutefois celle-ci ne convient pas à la détermination de l'eau dans les complexes ici étudiés. Nous avons constaté que ces complexes sont insolubles dans le méthanol, comme dans les solvants organiques en général alors que c'est justement le méthanol qui est utilisé comme milieu de travail. De plus, le dioxyde de soufre, constituant fondamental du réactif de Karl-Fischer présente des risques d'oxydation par le périodate, dénaturant ainsi le réactif et rendant incertains les résultats escomptés. Les autres méthodes chimiques généralement proposées nécessitent aussi des solvants organiques.

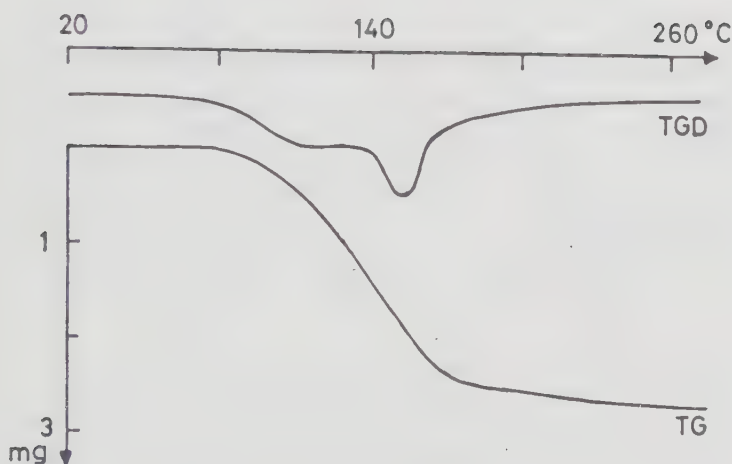


Figure 8 : Thermogramme (TG) et thermogramme dérivé (TGD) pour le complexe bis(tellurato)argentate(III)

Le dosage de l'eau dans les complexes synthétisés a été effectué par thermogravimétrie. L'appareil utilisé est l'Analyseur Mettler TAL, dans les conditions suivantes :

Matière de creuset	: Ni
Atmosphère	: Ar ou N ₂
Débit	: 4,61/h dans Ar ; 5,31/h dans N ₂
Vitesse d'échauffement	: 4°C/min
Vide préliminaire	: 0,2 mm Hg
Matériau de référence	: Al ₂ O ₃

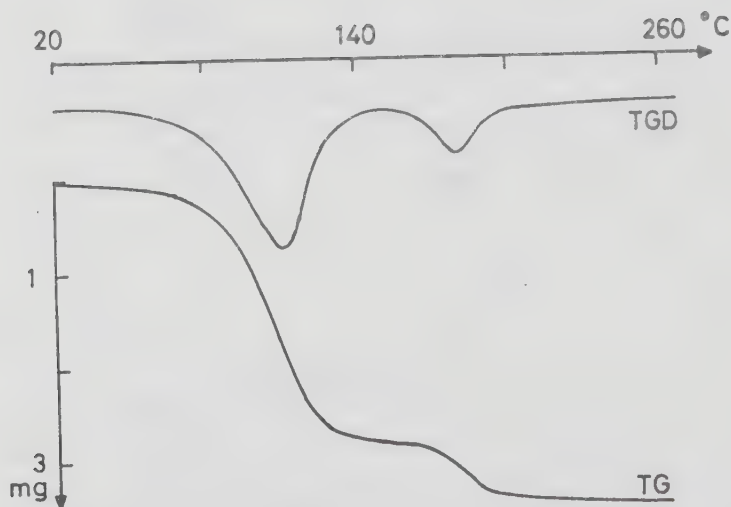


Figure 9 : Thermogramme (TG) et thermogramme dérivé (TGD)
pour le complexe bis(périodato)argentate(III)

L.Jensovsky et coll. [10, 11], étudiant la stabilité thermique des complexes bis(périodato) et bis(tellurato) cuprate(III) et argentate(III), font remarquer que l'eau de cristallisation est complètement éliminée à 220°C.

La température initiale de décomposition est indiquée par une inflexion du palier, tandis que la température de la fin de la réaction est atteinte lorsque la courbe atteint un nouveau palier, la perte de poids est alors maximum.

Toutefois, lorsqu'au voisinage de la réaction intéressant l'analyse se superpose une autre réaction de décomposition thermique, l'interprétation des thermogrammes devient très compliquée. L'enregistrement de la courbe thermogravimétrique dérivée permet de résoudre dans la plupart des cas ce problème. Lorsque les températures des diverses réactions ne sont pas très proches, la fin de la réaction est indiquée par le point de tangence entre la courbe dérivée et la ligne de base, tandis qu'elle est indiquée par le minimum de la courbe TGD lorsque les températures sont proches.

Les courbes types de thermogravimétrie (TG) et thermogravimétrie dérivée (TGD) sont représentées par la figure 8 pour le complexe bis(tellurato)argentate(III) et par la figure 9 pour le complexe bis(périodato)argentate(III). Les courbes thermogravimétriques des complexes de Cu(III) et Au(III) montrent la même allure. On observe sur les figures 8 et 9 que la température de fin de perte en eau dans une atmosphère d'argon se situe à 260°C. Les résultats de teneur en eau pour les différents complexes sont rassemblés dans le tableau 2 (page 46).

3.2.6. CO_3^{2-}

L'analyse ESCA ayant révélé la présence d'atomes de carbone sous forme de CO_3^{2-} , la détermination quantitative de cette espèce s'avérerait dès lors nécessaire.

Tableau 2.

Bis(tellurato)cuprate(III)

Espèce	:	Cu	TeO ₆	Na	K	H ₂ O	CO ₃
Pourcentage	:	7,29	50,47	12,80	0,15	26,12	0,70
Rapport molaire	:	1	1,97	4,85	0,03	12,65	0,10

Bis(périodato)cuprate(III)

Espèce	:	Cu	IO ₆	Na	K	H ₂ O	CO ₃
Pourcentage	:	7,53	48,72	13,06	1,09	31,25	0,00
Rapport molaire	:	1	1,84	4,79	0,24	14,65	0,00

Bis(tellurato)argentate(III)

Espèce	:	Ag	TeO ₆	Na	K	H ₂ O	CO ₃
Pourcentage	:	11,79	47,85	13,20	0,02	22,73	2,35
Rapport molaire	:	1	2,06	5,53	0,005	12,17	0,38

Bis(périodato)argentate(III)

Espèce	:	Ag	IO ₆	Na	K	H ₂ O	CO ₃
Pourcentage	:	12,12	46,77	12,88	0,02	23,77	0,00
Rapport molaire	:	1	1,87	4,99	0,005	11,75	0,00

Bis(tellurato)aurate(III)

Espèce	:	Au	TeO ₆	Na	K	H ₂ O	
Pourcentage	:	18,72	49,54	10,78	0,00	20,09	
Rapport molaire	:	1	2,33	4,94	0,00	11,75	

Bis(périodato)aurate(III)

Espèce	:	Au	IO ₆	Na	K	H ₂ O	
Pourcentage	:	21,80	54,23	12,84	0,05	6,96	
Rapport molaire	:	1	2,20	5,05	0,01	3,49	

La détermination de carbonate a été effectuée par microgravimétrie au laboratoire de microchimie du Dr. K. Eder. La teneur en carbonate est présentée dans le tableau 2 pour les complexes bis(périodato) et bis(tellurato) cuprate(III) et argentate(III).

3.3. Discussions

De ces résultats, il ressort que le bilan total des particules constitutives de ces complexes est compris entre 96 et 102%. Ceci se comprend aisément quand on sait que la précision de certaines méthodes d'analyse utilisées, particulièrement la thermogravimétrie, est de l'ordre de 5%. Néanmoins, celle-ci reste la meilleure dans nos conditions expérimentales. G. L. Cohen et coll. [8] ont déterminé l'eau de cristallisation dans le complexe bis(périodato)argentate(III) par séchage sous vide sur du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) à 80°C pendant 5 jours. Nous avons appliqué ce procédé aux complexes ici étudiés, mais les résultats se sont avérés beaucoup moins satisfaisants que ceux de la thermogravimétrie. La méthode classique de Karl-Fischer étant inadéquate dans notre cas, nous avons retenu les résultats d'analyse thermogravimétrique.

Il est à remarquer que l'échange Na - K est pratiquement totale même dans le cas des complexes non recristallisés. En effet dans le cas du complexe bis(tellurato)cuprate(III),

la teneur en potassium est de 0,15% tandis qu'elle est de 1,09% pour le bis(périodato)cuprate(III). Rappelons que ces deux complexes se décomposent lors de la recristallisation. Les résultats analytiques, aux erreurs expérimentales près, montrent une pureté satisfaisante pour ces complexes. Le fait que ceux-ci ne soient pas recristallisés ne constitue pas un handicap, contrairement à leurs homologues d'argent(III). Nous avons en effet observé que le spectre UV-visible du complexe bis(tellurato)argentate(III) non recristallisé montre une seule bande autour de 350 nm, la bande dans l'ultra-violet étant complètement masquée par l'absorbance d'impuretés. Les auteurs antérieurs [13, 14] n'ont pu observer la deuxième bande à 267 nm. Le spectre du complexe bis(périodato)argentate(III) montre un point d'inflexion à 244 nm, ce qui a fait croire à L. Jensovsky [13] que la deuxième bande de ce complexe a son maximum à cette longueur d'onde. Dans le cas des complexes d'or(III) non recristallisés, on observe une absorbance continue à partir de 300 nm, avec un léger point d'inflexion vers 240 nm. Ce point d'inflexion est d'autant moins marqué que les impuretés sont importantes. Il s'avère que la recristallisation est nécessaire dans le cas des complexes d'argent(III) et or(III). Les spectres UV-visible's sont étudiés en détail au chapitre 7.

Les résultats d'analyse montrent que la composition stœchiométrique est pour tous les complexes : $M : XO_6 : Na =$

1 : 2 : 5; M = Cu(III), Ag(III) et Au(III); X = Te(VI) et I(VII), en accord avec les observations de G. L. Cohen et coll. [8] dans le cas du complexe bis(périodato)argentate(III). La teneur en eau de cristallisation varie d'une synthèse à l'autre. L. Jensovsky et coll. [10, 11] notent que la teneur en eau varie de 4 à 24 molécules d'eau par molécule de complexe. Le carbone tel que signalé par l'analyse ESCA sous forme de carbonate, est manifestement un artefact lié très probablement aux conditions expérimentales de cette technique. On note néanmoins une teneur en carbonate légèrement importante (2,35%) dans le cas du complexe bis(tellurato) argentate(III). Parallèlement, on observe un léger excès de sodium dans le même complexe. Ceci pourrait s'expliquer par la carbonatation de la base lors de la synthèse du complexe et une coprécipitation de NaHCO_3 lors de la cristallisation.

La teneur en élément alcalin, telle que rapportée dans la littérature [5, 6, 10, 11] varie de 3 à 7 atomes par molécule de complexe. Cette variation est essentiellement attribuable à l'erreur d'analyse, particulièrement pour le sodium. De plus, la somme métal alcalin-proton vaut 7 dans le cas des complexes avec le ligand périodate, tandis qu'elle vaut 9 pour les complexes avec le tellurate. Cette présence de protons justifierait les charges anioniques de 7 et 9 attribuées respectivement aux complexes bis(périodate) et bis(tellurate) de Cu(III), Ag(III) et Au(III). Toutefois

cette existence de protons se conçoit très mal quand on sait que ces complexes sont préparés en milieu fortement basique. De plus la dissolution des sels cristallins devrait conduire à un pH acide, ce qui n'est pas le cas. Par ailleurs ces complexes se décomposent en milieu légèrement acide.

La constance des rapports molaires $M : XO_6 : Na$ telle qu'elle est montrée par les résultats d'analyse (tableau 2) et les études cinétiques de L. J. Kirschenbaum et coll. [14] mettent en doute la formulation de ces complexes anioniques proposéé par L. Malatesta [5, 6] et admise comme telle par les auteurs ayant étudié l'un ou l'autre de ces complexes.

4. ETUDE DES SPECTRES INFRA-ROUGE DES COMPLEXES BIS(TELLURATO) ET BIS(PERIODATO)CUPRATE(III), ARGENTATE(III) ET AURATE(III)

Depuis que les complexes bis(tellurato) et bis(périodato) cuprate(III), argentate(III) et aurate(III) sont connus, la protonation de ceux-ci ne semble pas avoir retenu l'attention. Il est vrai que ce problème est difficile surtout que les techniques habituellement utilisées pour cette approche, à savoir la Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) et l'Infra-Rouge (IR) sont relativement peu développées en chimie inorganique. De plus, ces complexes présentent une très faible solubilité dans les solvants autres que l'eau. Le degré d'hydratation très élevé de ces complexes constitue certes un inconvénient, toutefois les études infra-rouge en phase solide donnent des résultats méritant l'attention.

4.1. Préparation des échantillons et appareil

Les pastilles ont été obtenues en pressant la substance à étudier avec du bromure de potassium dans le rapport : complexe : KBr = 1 : 100. Les spectres ont été enregistrés au spectrophotomètre I.R. PERKIN-ELMER 357.

4.2. Résultats et discussions

4.2.1. Bis(tellurato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III)

Les travaux de H. Siebert [50] sur l'acide orthotellurique (H_6TeO_6), orthotellurate de sodium ($\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$) et orthotellurate de potassium trihydrate ($\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) nous ont permis d'interpréter les spectres infra-rouge des complexes étudiés.

Nous avons enregistré les spectres de l'acide orthotellurique [fig. 10], des complexes bis(tellurato)cuprate(III) [fig. 11a], argentate(III) [fig. 12a] et aurate(III) [fig. 13a].

On observe une bande large et intense allant de 2500 à 3700 cm^{-1} pour l'acide tellurique et les complexes avec le ligand tellurate [fig. 10, 11a, 12a, 13a]. H. Siebert [50] signale une bande très large et intense à 3100 cm^{-1} pour H_6TeO_6 et $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ tandis que celle-ci est identifiée à 3120 cm^{-1} pour $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cette bande est interprétée comme étant due à la vibration de valence OH (νOH) du groupement TeOH . Nous observons en effet la même bande autour de 3040 cm^{-1} [fig. 10] pour l'acide orthotellurique. Dans le cas des complexes bis(tellurato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III), cette bande est manifestement composite. A 3400 cm^{-1} , se situe la bande de vibration de valence νOH de l'eau, observation en accord avec les recherches antérieures [50, 51]. La présence d'une quantité importante d'eau de cristallisation (tableau 2)

dans ces complexes rend peu évidente la bande de vibration de valence ν OH du groupement TeOH. H. Siebert [50] identifie une bande à 2250 cm^{-1} qu'il attribue à une vibration de déformation TeOH ($2\delta\text{ TeOH}$), harmonique d'un groupe de bandes dues aux vibrations de déformation $\delta\text{ TeOH}$, allant de 1050 à 1250 cm^{-1} . Nous observons, en accord avec H. Siebert, une bande, allant de 2200 à 2400 cm^{-1} pour l'acide orthotellurique [fig. 10], bien nette à 2250 cm^{-1} pour les complexes bis(tellurato)cuprate(III) [fig. 11a] et argentate(III) [fig. 12a], et à 2230 cm^{-1} pour le complexe bis(tellurato)aurate(III) [fig. 13a]. Cette bande est attribuée à la vibration $2\delta\text{ TeOH}$, harmonique des bandes centrées autour de 1100 cm^{-1} .

Deux bandes relativement intenses sont observées à 1650 et 1440 cm^{-1} [fig. 11a, 12a, 13a] dans les complexes étudiés. H. Siebert [50] observe pour l'orthotellurate de potassium trihydrate deux bandes situées respectivement à 1630 et 1490 cm^{-1} qu'il attribue à la vibration de déformation de l'eau ($\delta\text{ HOH}$). Ces bandes observées à 1650 et 1440 cm^{-1} dans ces complexes sont effectivement absentes dans le spectre de l'acide orthotellurique [fig. 10]; ceci confirme l'interprétation de l'auteur et prouve que l'acide orthotellurique existe sous forme de $\text{Te}(\text{OH})_6$ au lieu de $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme l'a relevé H. Siebert. Celui-ci observe dans le cas de l'orthotellurate de sodium, deux bandes respectivement à 1141 et 1200 cm^{-1} tandis qu'il en observe

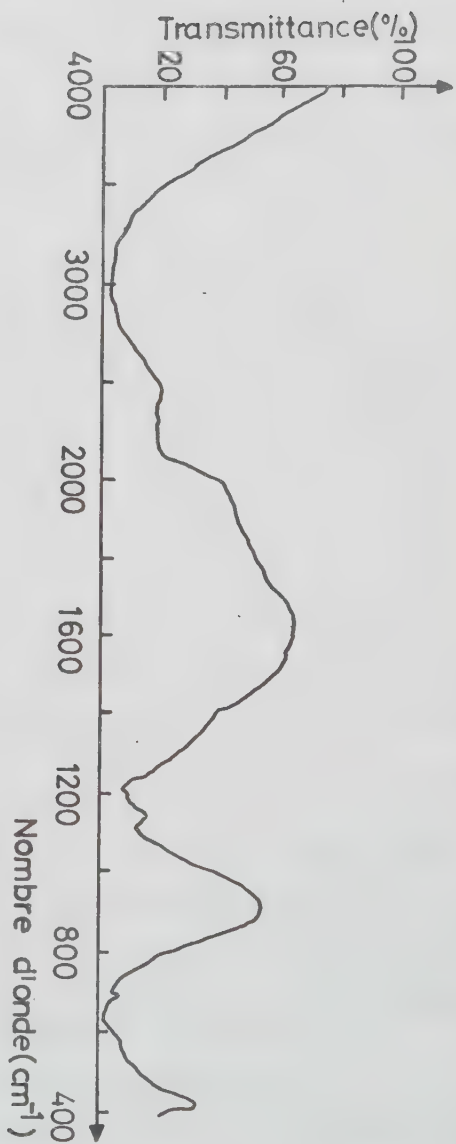


Figure 10 : Spectre infra-rouge de l'acide orthotellurique (H_6TeO_6).

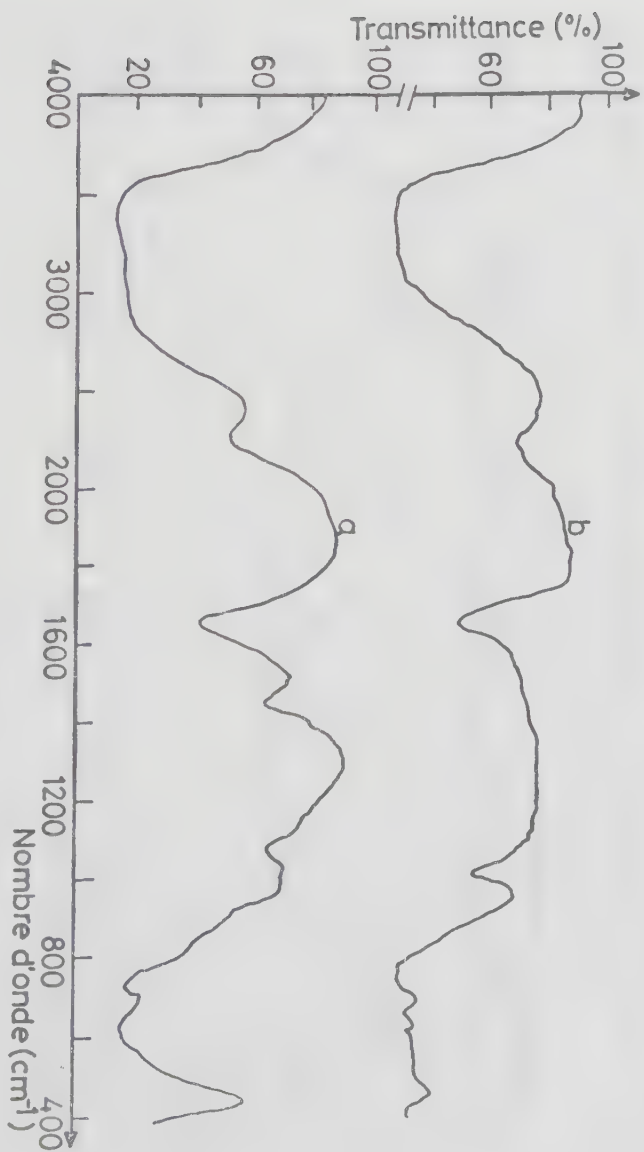


Figure 11 :

Spectres infra-rouge des complexes : Bis(tellurato)cuprate(III) (a)

Bis(périodato)cuprate(III) (b)

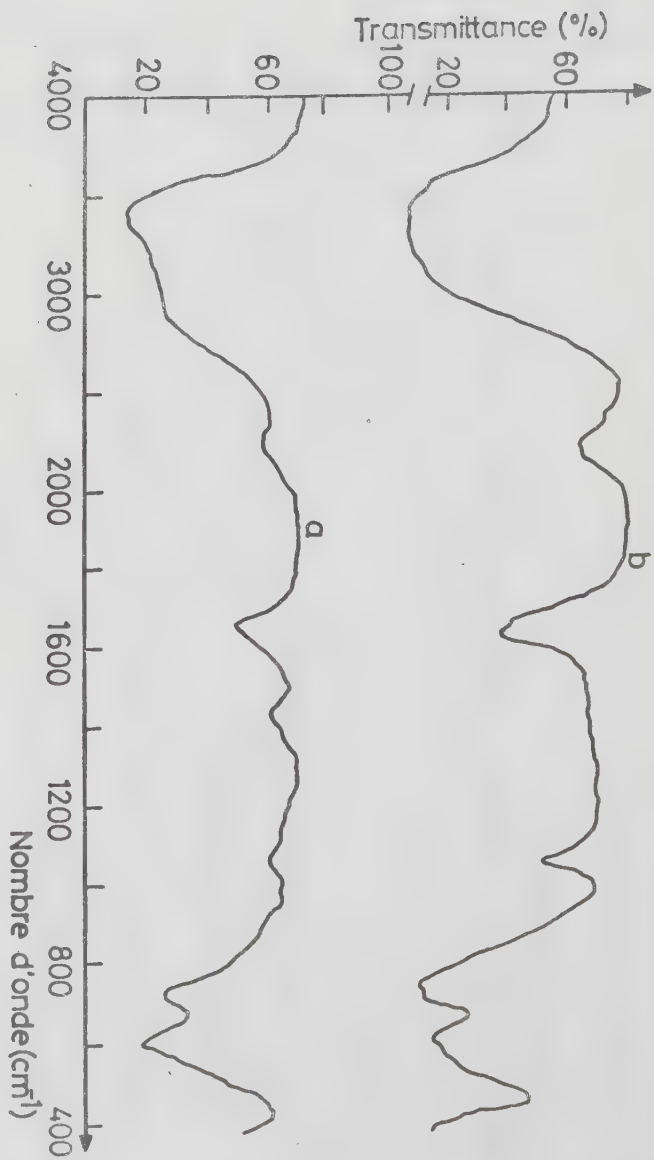


Figure 12 : Spectres infra-rouge des complexes : (a) Bis(tellurato)argentate(III)
(b) Bis(périodato)argentate(III)

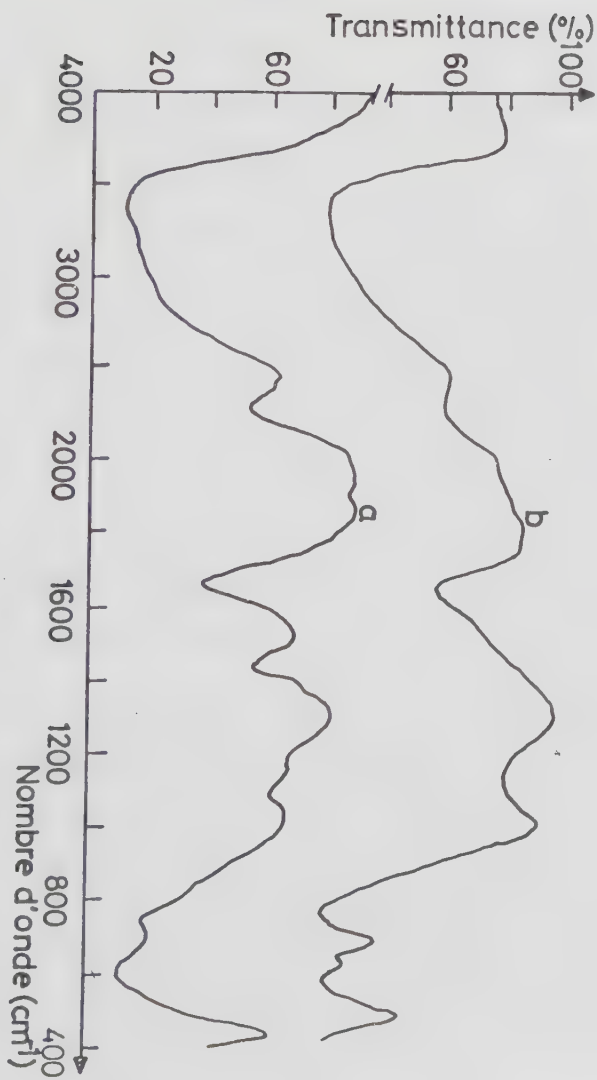


Figure 13 : Spectres infra-rouge des complexes : (a) Bis(tellurato)aurate(III)
(b) Bis(périodato)aurate(III)

trois à 1125, 1190 et 1222 cm^{-1} dans le cas de l'acide orthotellurique et une seule pour l'orthotellurate de potassium trihydrate à 1095 cm^{-1} . Les bandes situées dans cette zone autour de 1100 $\pm$ 100 cm^{-1} sont attribuées par Siebert à la vibration de déformation δ TeOH. Nous observons dans le cas du complexe bis(tellurato)cuprate(III) [fig. 11a] une bande à 1060 cm^{-1} . Une bande analogue est observée entre 1060 et 1070 cm^{-1} [fig. 12a] pour le bis(tellurato)argentate(III). Le spectre du complexe bis(tellurato)aurate(III) [fig. 13a] montre deux bandes dont les maximums respectifs sont à 1100 et 1200 cm^{-1} . Par analogie avec H. Siebert, ces bandes entre 1000 et 1200 cm^{-1} sont à attribuer à la vibration de déformation δ TeOH. Les composés étudiés par H. Siebert [50] manifestent un groupe de bandes entre 800 et 600 cm^{-1} qu'il attribue à la vibration de valence ν Te - O. Les complexes étudiés et l'acide orthotellurique montrent effectivement une absorbance intense dans cette gamme d'énergie. Une bande large et intense, apparemment complexe, est observée entre 600 et 800 cm^{-1} sur le spectre de l'acide orthotellurique [fig. 10]. Les trois complexes synthétisés manifestent dans cette zone deux maximums d'absorption bien distincts à 730 et 620 cm^{-1} pour le complexe bis(tellurato)cuprate(III) [fig. 11a], 750 et 600 cm^{-1} pour les deux espèces bis(tellurato)argentate(III) [fig. 12a] et aurate(III) [fig. 13a]. Ces bandes sont attribuées à la vibration de valence ν Te - O.

4.2.2. Bis(périodato)cuprate(III), argentate(III) et
aurate(III)

Par analogie avec les spectres infra-rouge de l'acide orthopériodique et ses dérivés [52, 53], des méta- et méso-périodates [52] et de l'acide iodique [54], nous avons pu mettre en évidence la présence de protons dans les complexes bis(périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III). Les spectres infra-rouge sont représentés par les figures, 11b pour le complexe bis(périodato)cuprate(III), 12b pour le bis(périodato)argentate(III) et 13b pour le bis (périodato)aurate(III).

Les acides orthopériodique [52] et iodique [54] absorbent dans l'infra-rouge autour de 2900 cm^{-1} . Cette absorption est unanimement attribuée à la vibration de valence $\nu\text{ OH}$ du groupement IOH. Celle-ci est légèrement déplacée vers de faibles énergies dans les sels d'acide orthopériodique [52].

Dans le cas des complexes étudiés, on observe une bande large et intense entre 2800 et 3600 cm^{-1} . La bande de vibration de valence $\nu\text{ OH}$ de l'eau à 3400 cm^{-1} masque manifestement celle due à la vibration $\nu\text{ OH}$ du groupement IOH. Sans pouvoir localiser exactement le maximum de cette bande, on voit néanmoins une bande assymétrique avec une absorbance assez importante vers 2900 cm^{-1} . La bande observée à 2210 cm^{-1} pour le bis(périodato)cuprate(III) [fig. 11b],

à 2200 cm^{-1} pour le bis(périodato)argentate(III) [fig. 12b] et à 2250 cm^{-1} pour le bis(périodato)aurate(III) [fig. 13b], est attribuée à la vibration de déformation 2δ IOH, harmonique d'une bande située à $1050 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ pour les trois complexes. H. Siebert [52] observe cette bande 2δ IOH à 2200 cm^{-1} pour H_5IO_6 et à 2260 cm^{-1} pour $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$. Par contre, celle-ci n'est pas relevée dans le cas de l'acide iodique [54]. R. Blinc et D. Hadzi [53], étudiant les spectres infra-rouge des dérivés de l'acide périodique, observent deux bandes à 2650 et 2300 cm^{-1} pour $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ et à 2560 et 2150 cm^{-1} pour $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$. Ces bandes sont attribuées par les auteurs à la vibration de valence ν OH de IOH. Il est vraisemblable que les bandes observées à 2300 et 2150 cm^{-1} respectivement pour $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ et $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ soient dues à la vibration de déformation 2δ IOH, harmoniques de celles observées à 1170 cm^{-1} pour $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ et à 1160 cm^{-1} pour $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ [53]. Ces auteurs attribuent à la bande dont le maximum est à 1640 cm^{-1} à une vibration de déformation δ IOH. Nous pensons, comme H. Siebert [52] que cette bande est due à une vibration de déformation δ HOH étant donné que celle-ci n'apparaît pas dans le cas de l'acide orthopériodique et ses dérivés anhydres. Celle-ci est nettement observée dans le cas du bis(périodato)cuprate(III) [fig. 11b] à 1640 cm^{-1} , à 1620 cm^{-1} pour le bis(périodato)argentate(III) [fig. 12b] et à 1630 cm^{-1} pour le bis(périodato)aurate(III) [fig. 13b]. H. Siebert [52] observe

cette même bande dans le cas des mésopériodates hydratés. Il en rapporte deux pour $K_2HIO_5 \cdot 4H_2O$ à 1657 et 1602 cm^{-1} . Selon toute vraisemblance, les composés étudiés par R. Blinc et D. Hadzi [53] seraient hydratés. Les auteurs [52, 53, 54] sont par contre unanimes quant à la bande autour de 1100 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation δIOH . Celle-ci est observée dans notre cas à 1000 cm^{-1} pour le bis(périodato)cuprate(III) [fig. 11b], à 1050 cm^{-1} pour le bis(périodato)argentate(III) [fig. 12b] et à 1120 cm^{-1} pour le bis(périodato)aurate(III) [fig. 13b]. De même les bandes entre 800 et 500 cm^{-1} sont unanimement attribuées à la vibration de valence $\nu I - O$ [52, 54]. Nous observons une bande complexe dont le maximum d'absorbance est à 730 cm^{-1} avec une épaule à 640 cm^{-1} pour le composé bis(périodato)cuprate(III) [fig. 11b]. Le complexe bis(périodato)argentate(III) manifeste trois maximums dans cette gamme d'énergie, à 740, 710 et 650 cm^{-1} [fig. 12b], de même que le spectre du composé bis(périodato)aurate(III) [fig. 13b] montre trois bandes à 750, 660 et 540 cm^{-1} . Celles-ci sont probablement dues à la vibration de valence $\nu I - O$. Cependant, cette attribution est à considérer avec quelque réserve étant donné que la vibration $\nu M - O$, M étant un atome métallique, est généralement observée en dessous de 850 cm^{-1} [51, 53, 54]. La complexité des bandes d'absorption entre 800 et 400 cm^{-1} pourrait provenir de la vibration $\nu M - O$ (M = Cu, Ag, Au).

4.3. Conclusions

Les études des spectres infra-rouge de l'acide orthotellurique et de ses dérivés [50], de l'acide orthopériodique, des méso- et ortho-périodates [52, 53] et de l'acide iodique [54] nous permettent d'identifier les vibrations de déformation δ TeOH et δ IOH autour de 1100 cm^{-1} et leurs harmoniques 2δ TeOH et 2δ IOH vers 2200 cm^{-1} dans les complexes bis(tellurato) et bis(périodato) cuprate(III), argentate(III) et aurate(III). Les bandes de vibration de valence ν OH des groupements TeOH et IOH apparaissent comme épaulement à la bande de vibration ν OH de l'eau.

Notons que les avis divergent quant à l'attribution de la bande centrée autour de 1600 cm^{-1} . Celle-ci aurait pour origine la vibration δ HOH d'après H. Siebert étant donné qu'elle est absente dans le spectre de l'acide orthotellurique [50] et l'acide orthopériodique [52] alors qu'elle est observée dans le cas des mésopériodates hydratés [52] notamment $\text{K}_2\text{HIO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. R. Blinc et D. Hadzi [52] attribuent cette bande à la vibration δ IOH. On pourrait penser que les composés étudiés par R. Blinc et coll. [53] n'étaient peut-être pas anhydres. En effet, le spectre de l'acide orthotellurique [fig. 10] en accord avec les observations de H. Siebert [50] ne montre pas de bande aux environs de 1600 cm^{-1} , alors que les spectres des complexes étudiés

[fig. 11, 12, 13] dont l'hydratation est évidente, montrent tous une absorbance autour de 1600 cm^{-1} . Ces observations permettent de soutenir l'interprétation de H. Siebert.

La présence d'au moins un proton sur les ligands tellurate et périodate remet en question la formulation généralement admise des complexes anioniques $[M(\text{TeO}_6)_2]^{9-}$ et $[M(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ ($M = \text{Cu}^{3+}$, Ag^{3+} et Au^{3+}). Il s'avère dès lors que la charge anionique des complexes bis(tellurato) cuprate(III), argentate(III) et aurate(III) est inférieure à 9 tandis que celles des composés bis(périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III), inférieure à 7.

Ces observations nous conduisent à des études conductimétriques en vue de la détermination de la charge anionique de ces complexes et par conséquent, de leur degré de protonation.

5. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DES COMPLEXES BIS(TELLURATO)
ET BIS(PERIODATO)CUPRATE(III), ARGENTATE(III) ET
AURATE(III)

Pour déterminer la charge ionique des espèces chimiques, on utilise généralement l'électrophorèse. Toutefois cette technique est inadéquate dans notre cas, faute de support ne réagissant pas avec ces complexes. La conductimétrie nous semble être la méthode la mieux appropriée à cette étude.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à 25°C à l'aide du "Conductivity Meter LBR-WTW" couplé d'une cellule conductimétrique Metrohm EA 608. La constante de la cellule a été déterminée lors de chaque série de mesure.

Dans le cas des complexes bis(tellurato) et bis(périodato)cuprate(III) et argentate(III), la concentration a été déterminée par dissolution du sel cristallin dans l'eau déminéralisée et dosage du métal lourd par spectrophotométrie d'absorption atomique. Le dosage du métal lourd devrait en principe permettre la détermination de la concentration en éléments alcalins dans la solution à partir des rapports molaires préalablement déterminés (résultats analytiques du tableau 2). Nous avons néanmoins dosé ces éléments par spectrophotométrie d'émission de flamme étant donné que les risques de contamination sont très élevés, particulièrement dans le cas du sodium. La concentration

des complexes bis(tellurato) et bis(périodato)aurate(III) a été déterminée par calcul après dissolution dans l'eau déminéralisée d'une quantité exactement pesée du complexe .

5.1. Résultats et discussions

Les résultats des mesures conductimétriques sont rassemblés dans les tableaux 3 à 8. La relation $\Lambda_M = f\left(\frac{1}{C_M}\right)$ où Λ_M est la conductivité molaire et C_M , la concentration molaire permet de déterminer la conductivité molaire limite (Λ_∞) lorsque la concentrations tend vers zéro.

La variation de la conductivité molaire en fonction de la concentration est représentée par les figures 14 à 16 pour les différents complexes. De la relation $\Lambda_M = f\left(\frac{1}{C_M}\right)$, la conductivité molaire Λ_∞ est déterminée. On observe un palier à partir de la concentration $\sim 10^{-4}M$ en complexé.

Les valeurs de conductivité molaire limite expérimentalement observées sont : $690 \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le bis(tellurato) cuprate(III) [fig. 14a], $680 \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le bis (périodato)cuprate(III) [fig. 14b], $786 \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le bis(tellurato)argentate(III) [fig. 15a], $610 \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le bis(périodato)argentate(III) [fig. 15b], $790 \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le bis(tellurato)aurate(III) [fig. 16a] et $775 \Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ pour le bis(périodato)aurate(III) [fig. 16b]. Rappelons que sur les figures 14 à 16, les

conductivités sont exprimées en $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}/\text{mole.l}^{-1}$.

Les valeurs de conductivité molaire limite observées permettent d'exclure la présence de protons ionisables dans ces complexes. En effet, la présence de ces protons, deux pour les complexes bis(périodato) et quatre pour les complexes bis(tellurato) devrait conduire à une conductivité molaire limite supérieure à $950 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mole}^{-1}$ pour les espèces bis(périodato) et supérieure à $1700 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mole}^{-1}$ pour les complexes bis(tellurato), ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales. La non-validité de cette hypothèse était à présumer étant donné d'une part, qu'il n'est possible de préparer ces complexes qu'en milieu fortement basique, d'autre part que ces complexes isolés à l'état solide sont solubles dans l'eau sans abaissement de pH.

D'après les études analytiques, infra-rouge et conductimétriques, les formules généralement admises des espèces anioniques $[\text{M}(\text{TeO}_6)_2]^{9-}$ et $[\text{M}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{3+}$, Ag^{3+} et Au^{3+}) sont à écarter. En admettant l'existence de protons associés aux ligands comme le suggèrent les études infra-rouge, les charges anioniques possibles seraient 7, 5, 3 ou 1 pour les complexes bis(tellurato) et 5, 3 ou 1 pour les espèces bis(périodato). Les rapports $\text{M} : \text{Na}$ probables dans cette hypothèse seraient alors 1 : 7, 1 : 5, 1 : 3 ou 1 : 1 pour les complexes avec le ligand tellurate, 1 : 5, 1 : 3 ou 1 : 1 pour ceux avec le périodate.

Tableau 3.

Bis(tellurato)cuprate(III)

<u>$C_M(\text{mole.l}^{-1})$</u>	<u>$R(\Omega)$</u>	<u>$\Lambda_M(\frac{\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}}{\text{mole.l}^{-1}})$</u>	<u>$\frac{1}{C_M}(\text{l.mole}^{-1})$</u>
2,93 10^{-5}	4,00 10^4	0,688	34,2 10^3
5,85 "	2,03 "	0,687	17,1 "
1,76 10^{-4}	7,18 10^3	0,639	5,7 "
2,34 "	5,48 "	0,628	4,3 "
3,51 "	3,77 "	0,608	2,9 "
4,39 "	3,12 "	0,588	2,3 "
5,85 "	2,43 "	0,566	1,7 "

Constante de la cellule : $0,805 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 4.

Bis(périodato)cuprate(III)

$C_M (\text{mole.l}^{-1})$	$R (\Omega)$	$\Lambda_M \left(\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mole.l}^{-1}} \right)$	$\frac{1}{C_M} (1.\text{mole}^{-1})$
6,60 10^{-5}	1,80 10^4	0,674	15,15 10^3
9,90 "	1,23 "	0,658	10,10 "
1,32 10^{-4}	8,93 10^3	0,679	7,56 "
1,98 "	6,28 "	0,644	5,05 "
2,64 "	4,86 "	0,624	3,79 "
3,96 "	3,33 "	0,607	2,53 "
5,28 "	2,67 "	0,568	1,89 "
6,60 "	2,16 "	0,562	1,52 "
7,92 "	1,88 "	0,538	1,26 "
9,90 "	1,55 "	0,523	1,01 "

Constante de la cellule : $0,801 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 5.

Bis(tellurato)argentate(III)

$C_M (\text{mole.l}^{-1})$	$R(\Omega)$	$\Lambda_M \left(\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mole.l}^{-1}} \right)$	$\frac{1}{C_M} (1.\text{mole}^{-1})$
7,90 10^{-5}	1,34 10^4	0,782	12,67 10^3
1,58 10^{-4}	6,67 10^3	0,766	6,33 "
3,16 "	3,41 "	0,750	3,16 "
4,74 "	2,30 "	0,741	2,11 "
6,32 "	1,77 "	0,723	1,58 "
7,90 "	1,42 "	0,720	1,27 "
1,58 10^{-3}	7,61 10^2	0,672	6,33 10^2
3,95 "	3,50 "	0,584	2,53 "
7,90 "	2,00 "	0,511	1,27 "

Constante de la cellule : 0,808 cm^{-1}

Tableau 6.

Bis(périodato)argentate(III)

$C_M (\text{mole.l}^{-1})$	$R (\Omega)$	$\Lambda_M \left(\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mole.l}^{-1}} \right)$	$\frac{1}{C_M} (1.\text{mole}^{-1})$
4,40 10^{-5}	2,95 10^4	0,612	22,73 10^3
6,60 "	1,97 "	0,611	15,15 "
8,80 "	1,46 "	0,619	11,36 "
1,32 10^{-4}	9,93 10^3	0,607	7,56 "
1,76 "	7,54 "	0,599	5,68 "
2,64 "	5,13 "	0,587	3,79 "
3,52 "	8,89 "	0,581	2,84 "
4,40 "	3,23 "	0,559	2,27 "
8,80 "	1,77 "	0,510	1,14 "
2,20 10^{-3}	8,28 10^2	0,436	4,54 10^2
4,40 "	4,75 "	0,380	2,27 "

Constante de la cellule : $0,795 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 7.

Bis(tellurato)aurate(III)

<u>$C_M(\text{mole.l}^{-1})$</u>	<u>$R(\Omega)$</u>	<u>$\Lambda_M(\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mole.l}^{-1}})$</u>	<u>$\frac{1}{C_M} (1 \cdot \text{mole}^{-1})$</u>
5,84 10^{-5}	1,74 10^4	0,788	17,12 10^3
7,78 "	1,32 "	0,780	12,85 "
9,73 "	1,06 "	0,777	10,28 "
1,46 10^{-4}	7,05 "	0,778	6,85 "
1,95 "	5,35 10^3	0,768	5,14 "
2,92 "	3,55 "	0,773	2,42 "
3,89 "	2,70 "	0,763	2,57 "
9,73 "	1,13 "	0,729	1,03 "
1,45 10^{-3}	7,85 10^2	0,704	6,90 10^2
2,78 "	4,46 "	0,646	3,60 "

Constante de la cellule : $0,801 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 8.

Bis(périodato)aurate(III)

$C_M (\text{mole.l}^{-1})$	$R(\Omega)$	$\Lambda_M \left(\frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mole.l}^{-1}} \right)$	$\frac{1}{C_M} (1.\text{mole}^{-1})$
5,77 10^{-5}	1,79 10^4	0,776	17,33 10^3
8,65 "	1,20 "	0,772	11,56 "
1,66 10^{-4}	6,55 10^3	0,737	6,02 "
3,33 "	3,40 "	0,707	3,00 "
6,66 "	1,88 "	0,640	1,50 "
1,66 10^{-3}	8,85 10^2	0,545	6,02 10^2
2,88 "	5,73 "	0,485	3,47 "

Constante de la cellule : $0,801 \text{ cm}^{-1}$

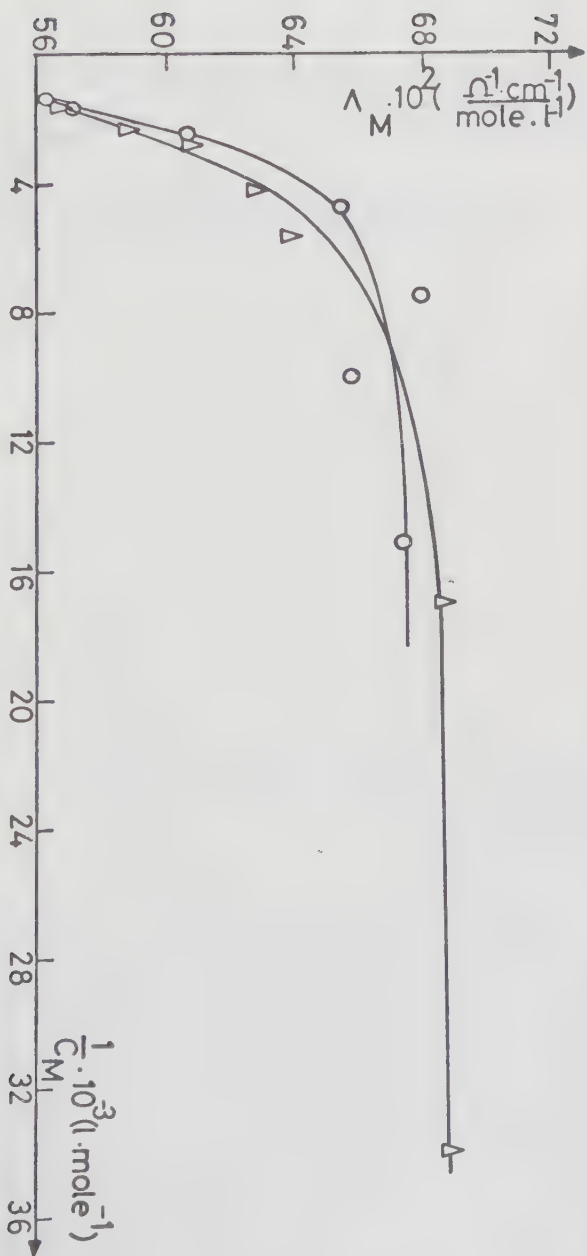


Figure 14 : Courbes conductométriques des complexes :

Δ : Bis(tellurato)cuprate(III)

$\circ$: Bis(périodato)cuprate(III)

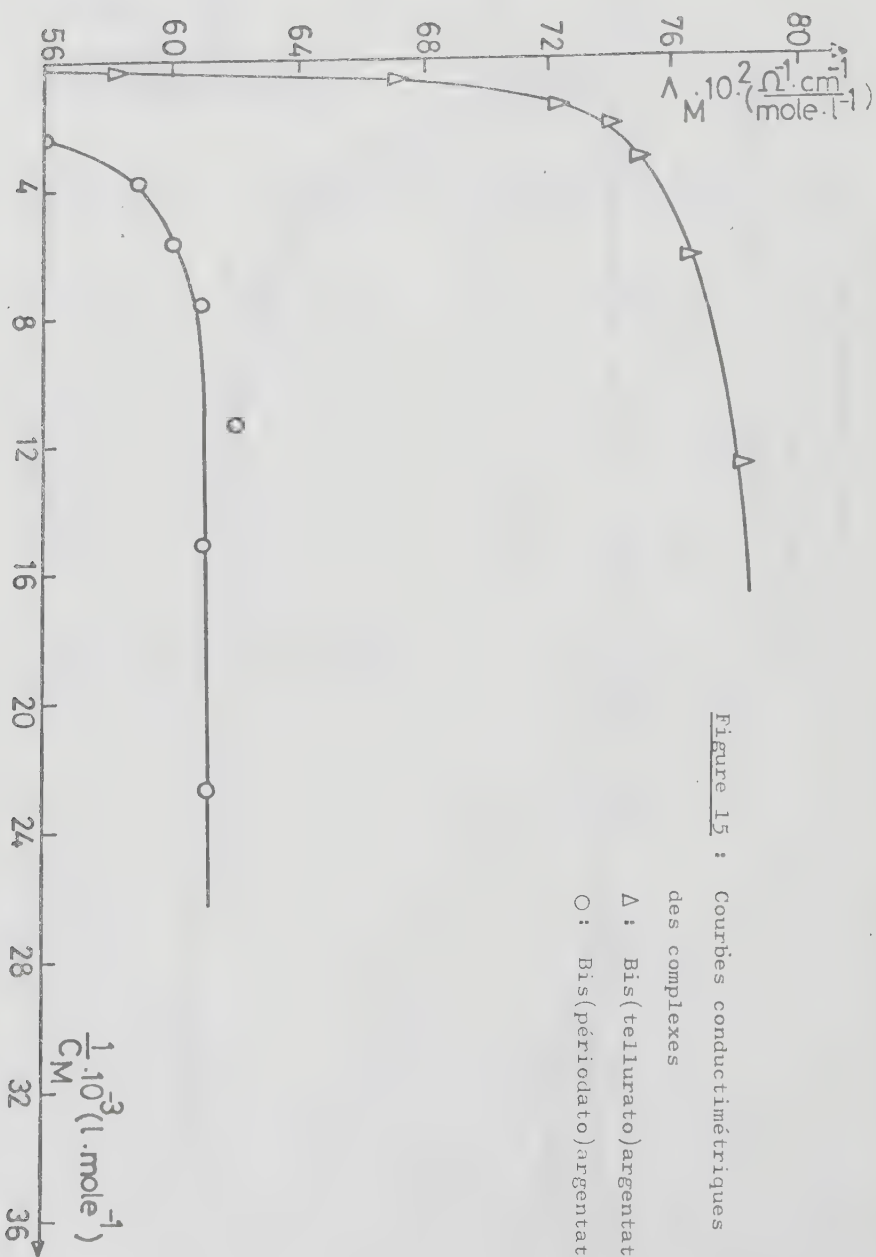


Figure 15 : Courbes conductimétriques des complexes

Δ : Bis(tellurato)argentate(III)
 O : Bis(périodato)argentate(III)

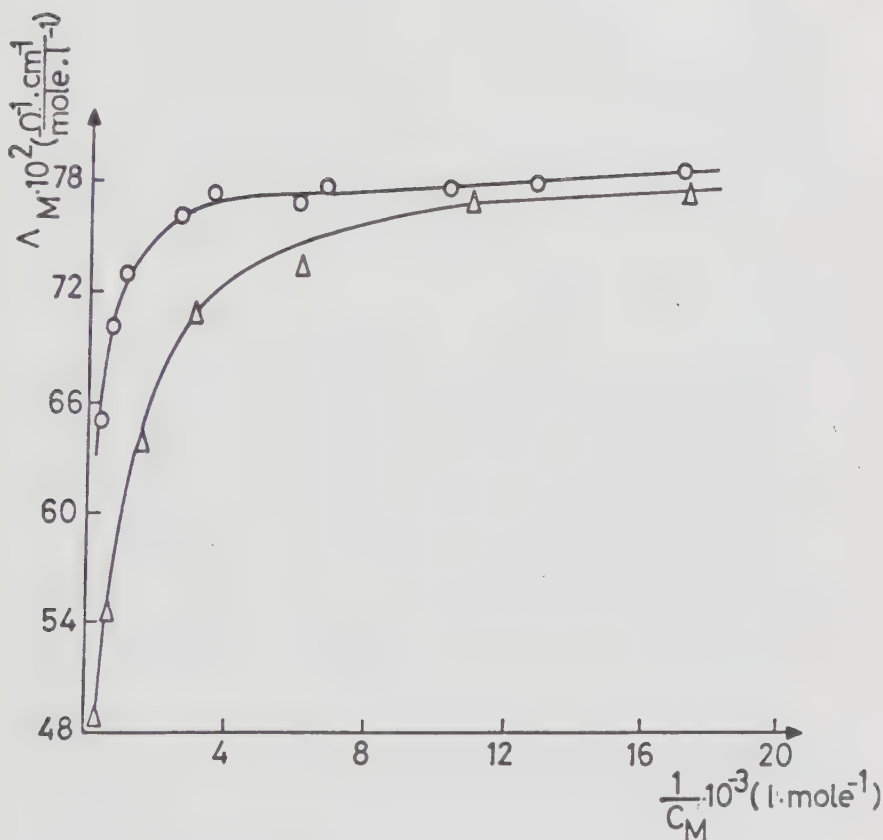


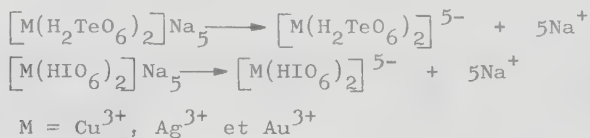
Figure 16 : Courbes conductimétriques des complexes :

○ : Bis(tellurato)aurate(III)

Δ : Bis(périodato)aurate(III)

Nous observons, en accord avec G. L. Cohen et coll. [8] pour le bis(périodato)argentate(III) et L. Malatesta [5] pour le bis(périodato)aurate(III), que le rapport $M : Na = 1 : 5$. Les autres travaux à ce sujet [5, 6, 10, 11] montrent des rapports très variables dans les limites $1 : 5 \pm 2$. Toutefois le rapport $1 : 3$ n'est rapporté que dans le seul cas du complexe $K_3H_4[Ag(IO_6)_2] \cdot 3H_2O$ [10], le rapport $1 : 1$ n'ayant jamais été observé.

Les résultats analytiques, confirmé dans une première étape par les études des spectres infra-rouge, permettent d'avancer l'hypothèse d'une charge anionique égale à cinq pour tous ces complexes. Dans cette hypothèse, ces complexes se formuleraient comme suit (nous ne tenons pas compte des molécules d'eau) : $[M(H_2TeO_6)_2]Na_5$ et $[M(HIO_6)_2]Na_5$. Ils se dissocieraient en solution aqueuse selon le schéma :



Nous fixons, par analogie avec les valeurs de conductivité équivalente limite à $25^\circ C$ (λ_{25}) des anions de charge très élevée tels que $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $P_3O_7^{4-}$ et $P_3O_{10}^{5-}$ [55], la conductivité équivalente limite des anions $[M(H_2TeO_6)_2]^{5-}$ et $[M(HIO_6)_2]^{5-}$ à $100 \Omega^{-1}.cm^2.ég.^{-1}$ tandis qu'elle vaut respectivement 50 et $74 \Omega^{-1}.cm^2.ég.^{-1}$ pour Na^+ et K^+ [55]. Dans ces conditions, la valeur théorique

de la conductivité molaire limite serait de $750 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$. On peut dire, en première approximation que cette valeur fixée arbitrairement à $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{éq.}^{-1}$ corrobore les observations expérimentales, quoique celle observée pour le bis(périodato)argentate(III), $610 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$, s'écarte de façon appréciable des valeurs de conductivité molaire limite des autres complexes.

L'hypothèse de la charge anionique de sept pour les complexes bis(tellurato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III) est infirmée. En effet, il faudrait admettre la présence de deux protons ionisables en plus des 5Na^+ pour satisfaire à l'équilibre des charges, dans ce cas, on observerait une conductivité molaire limite supérieure à $950 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$, ce qui est en nette contradiction avec les résultats expérimentaux.

L'écart observé entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique est dès lors attribuable, soit à une erreur sur λ_{25} , fixé arbitrairement à $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{éq.}^{-1}$, soit à une erreur sur la charge anionique qui serait alors de 3 au lieu de 5. Si cette dernière hypothèse s'avérait valable, les complexes cristalliseraient avec deux molécules de nitrate de sodium (sel d'échange), répondant ainsi à la formulation : $[\text{M}(\text{H}_3\text{TeO}_6)_2]\text{Na}_3 \cdot 2\text{NaNO}_3$ et $[\text{M}(\text{H}_2\text{IO}_6)_2]\text{Na}_3 \cdot 2\text{NaNO}_3$. Le calcul selon l'hypothèse ci-dessus donne $\Lambda_\infty = 693 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$. On pourrait être tenté de croire

que cette valeur confirme l'existence de ces complexes avec une charge anionique de 3, partant, la coprécipitation du nitrate de sodium avec les différents complexes justifierait le rapport $M : Na = 1 : 5$. Toutefois, la solubilité du nitrate de sodium très élevée (92,1%) dans l'eau à 25°C [56], la reproductibilité des résultats analytiques conduisant au rapport constant $M : Na = 1 : 5$, le recouplement de nos résultats avec ceux de G. L. Cohen et coll. [8] qui pourtant ont précipité le bis(périodato)argentate(III) avec l'hydroxyde de sodium, et enfin l'absence de bandes d'absorption sur les spectres infra-rouge dans les zones de $1350 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ et $815 - 840 \text{ cm}^{-1}$, caractéristiques de l'ion NO_3^- [51], détruisent cette hypothèse et à plus forte raison, celle d'une charge anionique de 1.

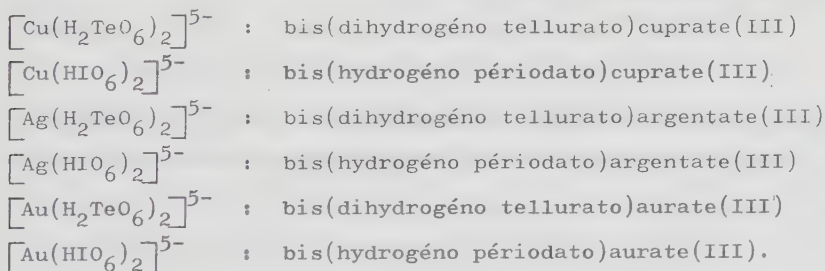
Seule l'hypothèse d'une charge anionique égale à 5 subsiste, confirmée par les résultats analytiques et conductimétriques. L'écart entre les valeurs de conductivité molaire limite expérimentalement observées et la valeur calculée, est uniquement dû à l'erreur sur la conductivité équivalente limite supposée être $100 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{éq.}^{-1}$ pour toutes ces espèces anioniques. Néanmoins celle-ci rend très bien compte des observations expérimentales.

5.2. Conclusions

Les études analytiques, spectroscopiques infra-rouge et conductimétriques permettent de conclure à la protonation des complexes étudiés. Ces protons sont associés aux ligands tellurate et périodate.

Ces résultats permettent d'observer que la charge anionique est 5 au lieu de 9 pour les espèces bis(tellurato), 5 au lieu de 7 pour les espèces bis(périodato).

Enfin à la lumière de ces résultats, nous proposons les formules suivantes pour ces complexes anioniques:



6. RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES D'ETUDE DES SPECTRES ELECTRONIQUES

Certains des complexes bis(dihydrogéo tellurato) et bis(hydrogéo périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III) ont fait l'objet d'études des propriétés optiques [8, 13, 28, 29, 30]. La divergence des résultats soulève néanmoins quelques questions, particulièrement l'effet de la lumière absorbée, de la température et de l'air ambiant sur ces complexes. Avant d'étudier les spectres électroniques de ces complexes, une recherche préliminaire des conditions optimales en vue de cette étude s'impose.

6.1. Influence de la lumière absorbée

Lors de la synthèse des complexes étudiés, il a été observé que les complexes de cuivre(III) se décomposent au moment de la recristallisation alors que celle-ci ne pose aucun problème pour les composés d'argent(III) et d'or(III). Cette constatation laisse penser que le cuivre(III), coordonné par les ligands tellurate et périodate, est moins stable que ses homologues d'argent(III) et d'or(III), observation en accord avec les conclusions de R. Pappalardo et S. Losi [29]. Ainsi le complexe bis(dihydrogéo tellurato) cuprate(III) a été choisi pour la recherche des meilleures conditions d'étude des propriétés optiques de ces complexes.

6.1.1. Conditions expérimentales

Le complexe bis(dihydrogéo tellurato)cuprate(III) manifeste deux maximums d'absorption aux environs de 406 et 276 nm; par conséquent, ces deux longueurs d'onde sont les mieux appropriées à cette étude.

Les solutions aqueuses (pH 7 - 8) du complexe ont été irradiées à 406 et 276 nm avec une fente de 40 nm, au moyen du spectrofluorimètre Perkin-Elmer MPF-2A équipé d'une lampe de Xénon et couplé à l'enregistreur Hitachi-Recorder QPD-33. L'intensité de la lumière transmise a pu être mesurée grâce à un miroir placé derrière la cuve contenant la solution, à 45° par rapport aux faisceaux incident et transmis. Le miroir renvoie le faisceau transmis dans le compartiment de mesure (monochromateur, photomultiplicateur). L'avantage de l'utilisation d'un spectrofluorimètre comparé au spectrophotomètre réside dans la forte intensité de la lampe à Xénon. Pour mettre en évidence l'effet de l'irradiation, la variation de l'intensité de lumière transmise à 406 nm a été suivie au cours du temps pour une solution aqueuse de complexe sans irradiation. Les mesures de transmittance étaient relevées par intervalle de 20 minutes sous ou sans irradiation. Les expériences ont été effectuées à $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

6.1.2. Résultats et discussions

La variation de la densité optique (D.O.) en fonction du temps, sous ou sans irradiation est représentée par la figure 17. Nous donnons, pour quelques points, l'évolution de la densité optique (pourcentage par rapport à la densité optique initiale) au cours du temps.

Tableau 9.

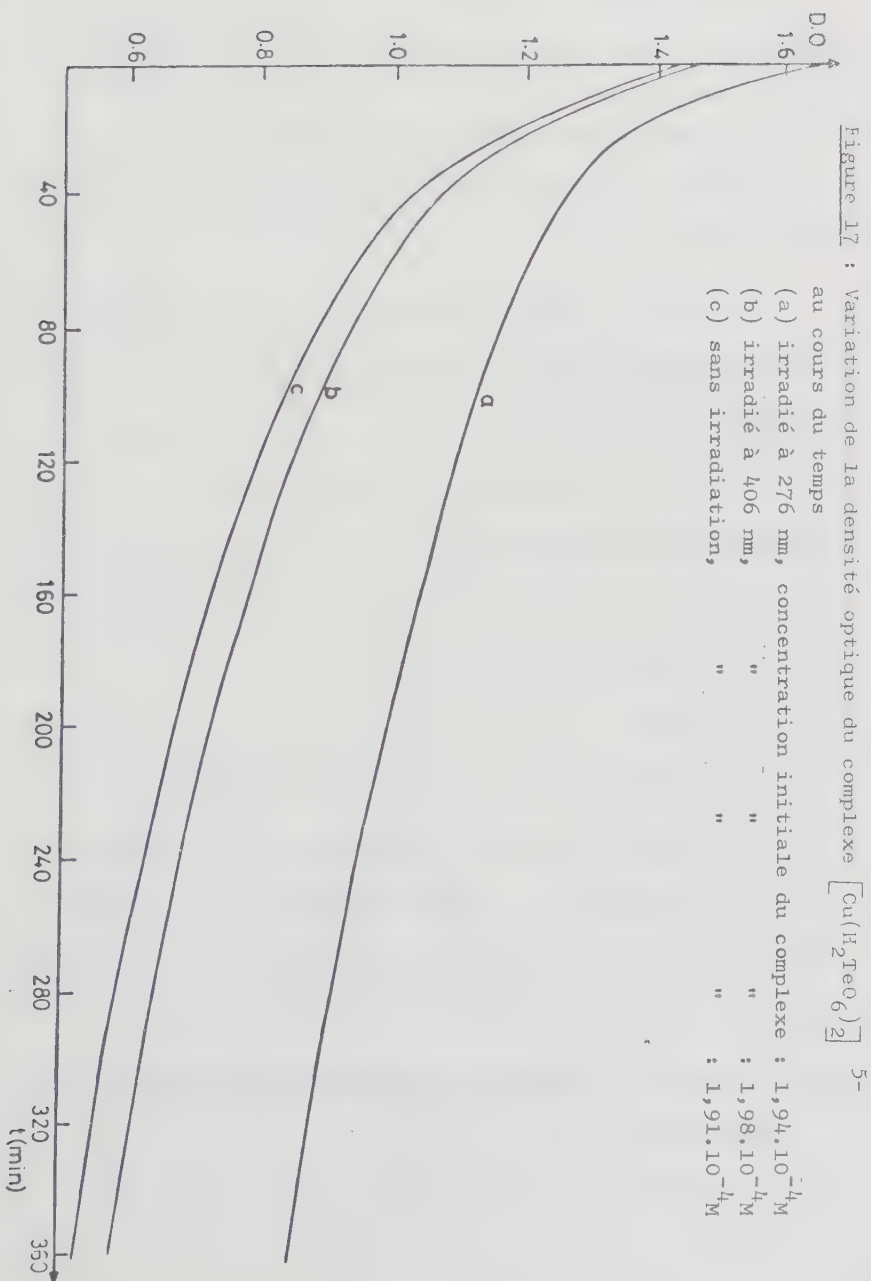
Diminution de la densité optique (Δ DO, %) du complexe

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ à $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Temps (minutes)	Δ DO (%) irradiation à 276 nm	Δ DO (%) sans irradiation	Δ DO (%) irradiation à 406 nm
10	11,45	9,22	12,50
20	18,55	17,02	18,49
60	27,71	33,69	31,85
360	49,40	63,12	60,62

A la lumière de ces résultats, quelques faits sont à relever :

- Une diminution très rapide de la densité optique dans la première heure; la décroissance, quoique non négligeable, est beaucoup moins importante au delà d'une heure.



- Une variation de la densité optique de même ordre de grandeur pour le complexe non irradié [fig. 17b] et irradié à 406 nm [fig. 17c]. On observe une diminution à peu près pareille pour la solution du complexe irradié à 276 nm [fig. 17a] dans les dix premières minutes, celle-ci devenant nettement moins importante au cours du temps.

Si la lumière absorbée devait être le facteur déterminant la décomposition du complexe en cours du temps, on s'attendrait à une diminution de la densité optique beaucoup plus appréciable pour la solution irradiée à 276 nm, nettement moins à 406 nm et pratiquement nulle sans irradiation. Curieusement, on observe une diminution de la densité optique moins importante pour le complexe irradié à 276 nm [fig. 17a] par rapport à celui non irradié [fig. 17b] ou irradié avec une énergie plus faible [fig. 17c].

De ces résultats, on peut conclure que la lumière absorbée a une influence, sinon moindre, du moins non déterminante sur la décomposition du complexe bis(dihydrogénéotellurato)cuprate(III). D'autres facteurs tels que la température et le dioxyde de carbone doivent avoir un effet beaucoup plus important sur la décomposition.

6.2. Influence du dioxyde de carbone de l'air et de la température

L'effet de la température et de l'acidité sur la décomposition du complexe bis(dihydrogéné tellurato)cuprate(III) est certes non négligeable. Néanmoins il se pose la question de savoir dans quelle mesure la température ambiante et l'acidité due au CO_2 atmosphérique influencent la décomposition de ce complexe.

L'influence du CO_2 est mise en évidence en suivant l'évolution de la densité optique de deux solutions aqueuses du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ à la même température ($23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$). Les solutions de complexe sont contenues dans des cuves en quartz de 1 cm, l'une étant fermée, l'autre ouverte. L'une des solutions est ainsi en contact continu, l'autre sans contact, avec l'air ambiant.

L'influence unique de la température est montrée par l'évolution de la densité optique au cours du temps à 15, 10 et $5,5^\circ\text{C}$ dans des cuves fermées. Soulignons que les solutions du complexe sont préparées par dissolution du sel cristallin dans l'eau déminéralisée préalablement bouillie et thermostatisée à la température de l'expérience. La diminution de la densité optique (ΔD_0) est suivie à 406 nm au spectrophotomètre Pye-Unicam SP 8000.

6.2.1. Résultats et discussions

On voit sur la figure 18, la courbe de décroissance

de la densité optique d'une solution du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ au cours du temps à $23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La courbe 18a montre cette diminution quand la cuve est fermée, évitant ainsi l'effet du CO_2 de l'atmosphère de travail tandis que la courbe 18b montre l'effet conjugué de la température et du dioxyde de carbone atmosphérique, la cuve étant ouverte. La figure 19 montre l'évolution de la densité optique à $15,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ [fig. 19a], à $10,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ [fig. 19b] et à $5,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ [fig. 19c]. Rappelons que les cuves contenant la solution de complexe sont fermées, ainsi pourra-t-on évaluer l'effet unique de la température.

Pour plus de clarté, nous relevons, dans les tableaux 10 et 11, quelques valeurs numériques traduisant la décroissance de la densité optique (ΔDO) exprimée en pourcentage, et par conséquent, du complexe au cours du temps sous ou sans effet du CO_2 à différentes températures.

Tableau 10.

Diminution de la densité optique (ΔDO , %) du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ à $23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Temps (minutes)	ΔDO (%) cuve fermée	ΔDO (%) cuve ouverte
10	3,89	27,70
20	6,76	40,44
60	15,47	53,60
280	38,01	77,84

Tableau 11.

Diminution de la densité optique (Δ DO, %) du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ à différentes températures.

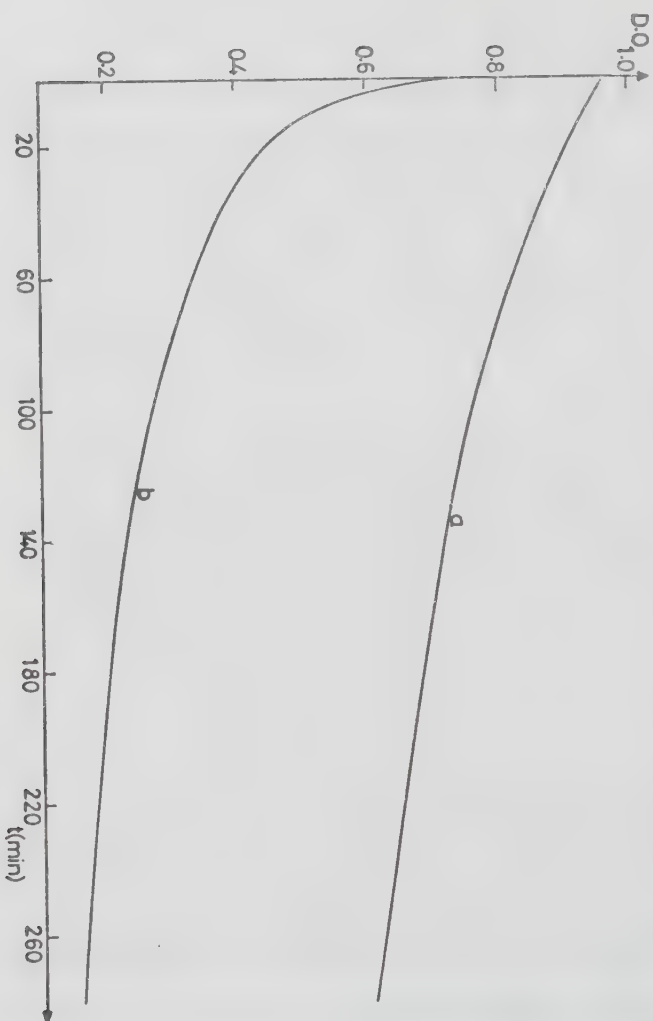
Temps (minutes)	Δ DO (%) à $15,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$	Δ DO (%) à $10,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$	Δ DO (%) à $5,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$
10	4,88	1,14	0,45
20	7,56	2,84	0,91
60	15,35	7,39	3,75
280	32,56	19,89	14,35

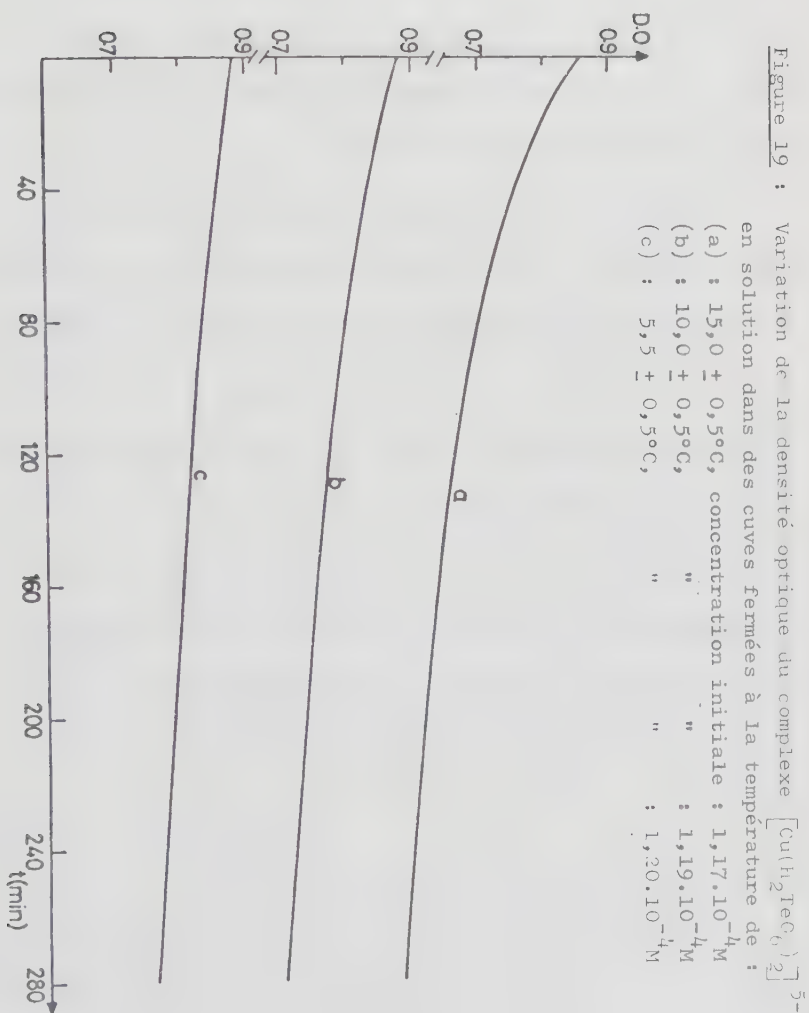
On observe une décroissance extrêmement rapide de l'absorbance du complexe en contact avec l'air [fig. 18b]. Sans que l'effet de la température ne soit à sous-estimer [fig. 18a], l'acidité due au CO_2 de l'atmosphère est manifestement le facteur le plus important influençant la décomposition du complexe. En barbotant du CO_2 dans une solution aqueuse du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$, on observe une décomposition presque instantanée de ce dernier et il y a formation d'un précipité rouge-brun, se colorant en vert au cours du temps ou immédiatement s'il est réduit en poudre. Il n'est pas question d'étudier ici les produits de décomposition de ce complexe sous l'effet du CO_2 , l'objet de cette étude étant la détermination des conditions optimales en vue d'étudier les spectres électroniques des complexes bis(dihydrogéné tellurato) et bis(hydrogéné périodato)

Figure 18 : Variation de la densité optique du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]$ au cours du temps à $23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$:

(a) cuve fermée, concentration initiale : $1,32 \cdot 10^{-4}\text{M}$

(b) cuve ouverte, " : $9,80 \cdot 10^{-5}\text{M}$





cuprate(III), argentate(III) et aurate(III). Relevons cependant que l'analyse ESCA montre que le produit brun-rouge formé est $\text{CuTeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Paradoxalement, on n'observe aucun signal de paramagnétisme par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), propriété normalement observée pour une configuration d^9 .

La décomposition thermique, comme le montre la figure 19, peut être une source d'erreurs appréciables dans l'étude des spectres électroniques. On remarque que la décroissance de la densité optique à 15°C [tableau 11 et fig. 19a] est légèrement plus importante qu'à 23°C [tableau 10 et fig. 18a] au cours des 60 premières minutes. Ceci est très probablement dû au CO_2 en transvasant la solution dans la cuve de mesure. Il est clair que l'effet de la température est d'autant plus important que celle-ci est élevée. On voit une décroissance de 0,45% à $5,5^\circ\text{C}$ [tableau 11] tandis qu'elle est de 1,14% à 10°C [tableau 11]. Pour une étude quantitative, il s'avère absolument nécessaire de travailler avec des cuves fermées et à température aussi basse que possible.

7. SPECTRES ELECTRONIQUES DES COMPLEXES BIS(DIHYDROGENO
TELLURATO) ET BIS(HYDROGENO PERIODATO)CUPRATE(III),
ARGENTATE(III) ET AURATE(III)

Les spectres électroniques des complexes de Cu(III), Ag(III), Au(III) coordonnés par les ligands tellurate et périodate ont fait l'objet de quelques recherches [8, 13, 29, 30]. Toutefois, une étude globale des propriétés optiques de ces complexes fait jusqu'alors défaut. A ceci s'ajoute une divergence quant à la position des bandes des quelques complexes étudiés, l'unanimité d'interprétation étant loin d'être acquise.

Nous nous proposons dans ce chapitre, une étude globale des spectres UV-visibles de cette famille de complexes en solution aqueuse. En vue de dégager les données quantitatives permettant l'interprétation des spectres, à savoir : la position du maximum d'absorption, le coefficient d'extinction molaire et la force oscillatrice, nous avons eu recours à l'analyse gaussienne des courbes expérimentales.

7.1. Conditions expérimentales

Les solutions aqueuses des complexes étudiés ont été préparées par dissolution du sel cristallin dans l'eau déminéralisée préalablement bouillie et refroidie à la température de $3,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Les spectres ont été enregistrés

à la même température aussitôt après dissolution. Du chapitre précédent, nous remarquons qu'en travaillant avec des cuves fermées (l'effet du CO_2 est évité) à $5,5^\circ\text{C}$, le complexe bis(dihydrogéno tellurato)cuprate(III) perd 0,45% de sa densité optique initiale dans les dix premières minutes. L'étude des spectres électroniques étant effectuée à $3,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ et dans les cinq premières minutes après la dissolution du sel cristallin, les risques d'erreurs dues à la décomposition thermique sont, sinon éliminés, du moins fortement réduits. Le taux de décroissance est dans ces conditions largement inférieure à la précision de la méthode analytique utilisée ($\sim 1\%$) pour la détermination de la concentration des complexes étudiés.

Les spectres ont été enregistrés au spectrophotomètre Beckman DB-G auquel est couplé l'enregistreur Hi-speed 202, des cuves en quartz de 1 cm contenait les solutions de complexes. La concentration des complexes a été déterminée en dosant le métal central comme décrit dans la partie analytique.

La décomposition des spectres en courbes de Gauss et le calcul des paramètres (λ_{max} , ϵ_{max} , f) des bandes individuelles ont été effectués à l'ordinateur Univac 1108 relié au traceur Benson 1751 de l'Université de Genève.

7.2. Principe de calcul

Il est généralement admis qu'un spectre d'absorption UV-visible peut être approximé à une fonction de Gauss, exprimée par la relation :

$$\epsilon = \epsilon_{\max} \cdot \exp - \left(\frac{\nu - \nu_{\max}}{\delta} \right)^2 \quad (1)$$

où ϵ = coefficient d'extinction molaire

ν = nombre d'onde

δ = demi-largeur de la bande à la mi-hauteur.

D'autres fonctions peuvent servir à décrire la forme des bandes d'absorption UV-visible, certaines d'entre elles ont fait l'objet d'étude comparative [57]. La fonction de Gauss suppose que la demi-largeur δ est identique de part et d'autre du maximum d'absorption, ce qui n'est pas toujours le cas. Le comportement assymétrique est typique des bandes des composés organiques dans l'ultraviolet [58]. L'oscillateur de force (f) est donné par l'expression :

$$f = 4,60 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\max} \cdot \delta \quad (2)$$

où δ = largeur de la bande ($\delta = 2 \delta$) pour $\epsilon = \frac{1}{2} \epsilon_{\max}$.

Les équations (1) et (2) ont servi de base à l'élaboration d'un programme de calcul pour simuler un spectre électronique avec une ou plusieurs (≤ 5) composantes de type gaussien [58]. Dans une région où plusieurs bandes se recouvrent, le coefficient d'extinction molaire observé (ϵ_{obs}) sera la somme des valeurs individuelles de ϵ_j .

$\epsilon_{\text{obs}} = \sum_j \epsilon_j$, $j = 1, 2, \dots, N$; N étant le nombre de bandes qui se recouvrent.

Pour résoudre un spectre électronique à plusieurs composantes, on estime, à partir du spectre expérimental, les paramètres A_j^0 , B_j^0 et C_j^0 représentant respectivement ϵ_{max} , $\bar{\nu}$ et ν_{max} . Les valeurs de ϵ sont ensuite calculées pour différentes valeurs ν_i du spectre. L'approximation consiste à ajouter une correction aux valeurs estimées :

$$A_j = A_j^0 + a_j$$

$$B_j = B_j^0 + b_j$$

$$C_j = C_j^0 + c_j$$

Les valeurs correctives a_j , b_j et c_j sont obtenues par développement de la fonction ϵ_i en série de Taylor, seul le premier terme de la série est retenu.

$$\begin{aligned} \epsilon_i^{\text{calc}} = & \sum_j F_{ij}^0 + \sum_j a_j \left(\frac{\partial F_{ij}^0}{\partial A_j} \right) + \sum_j b_j \left(\frac{\partial F_{ij}^0}{\partial B_j} \right) + \\ & \sum_j c_j \left(\frac{\partial F_{ij}^0}{\partial C_j} \right) \end{aligned}$$

F_{ij}^0 est une fonction $F_i(A_j^0, B_j^0, C_j^0)$ pour le i^{e} point de nombre d'onde ν_i de la bande j . Il existe une erreur quadratique entre ϵ_i^{calc} et ϵ_i^{exp} (principe de la méthode des moindres carrés) :

$$S = \sum_i (\epsilon_i^{\text{calc}} - \epsilon_i^{\text{exp}})^2$$

La condition de concordance entre les spectres expérimental et théorique est que l'erreur soit minimum :

$$\frac{\partial S}{\partial a_j} = 0; \quad \frac{\partial S}{\partial b_j} = 0; \quad \frac{\partial S}{\partial c_j} = 0$$

On a ainsi un système de $3N$ équations à $3N$ inconnues a_j , b_j et c_j , ainsi les valeurs correctives sont-elles déterminées.

L'étape suivante consiste à estimer les paramètres :

$$A'_j = A_j + a'_j$$

$$B'_j = B_j + b'_j$$

$$C'_j = C_j + c'_j$$

et ainsi de suite jusqu'à ce que l'erreur soit négligeable.

Ce critère est satisfait quand on a :

$$\frac{S_n - S_{n-1}}{S_{n-1}} \cdot 100 < 1, \text{ n étant le numéro d'ordre de}$$

l'itération. Le nombre maximum d'itérations possibles est de 100 dans ce programme. Soulignons que le programme de Beech [58] a été adapté à nos conditions expérimentales; ainsi les spectres sont-ils présentés avec en ordonnée, la densité optique au lieu de ϵ , et en abscisse la longueur d'onde λ au lieu du nombre d'onde ν .

7.3. Résultats et discussions

Outre les spectres des complexes bis(dihydrogéné tellurato) et bis(hydrogéné périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III), nous avons enregistré le spectre de l'acide tellurique [fig. 20]. Tous les complexes étudiés manifestent une bande entre 200 et 220 nm [fig. 21 à 26].

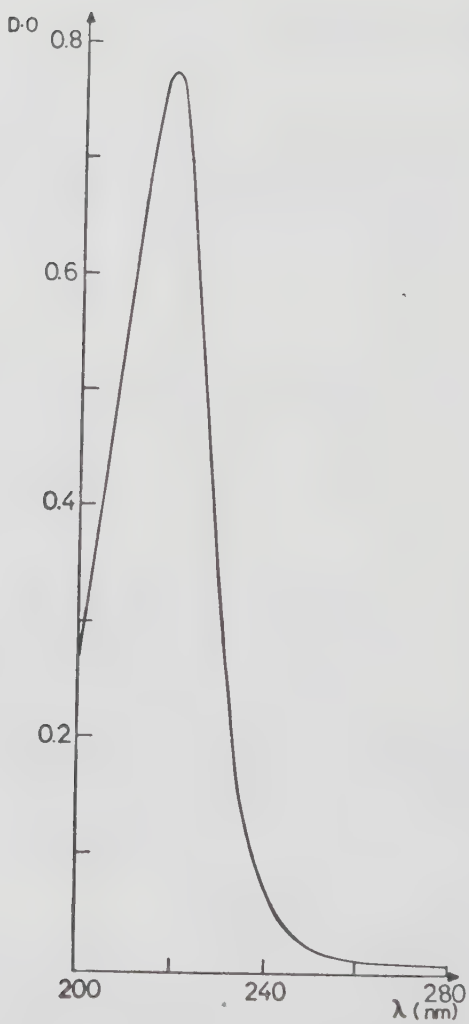


Figure 20 : Spectre électronique de l'acide tellurique en solution aqueuse neutre. Concentration : $\sim 10^{-3}M$.

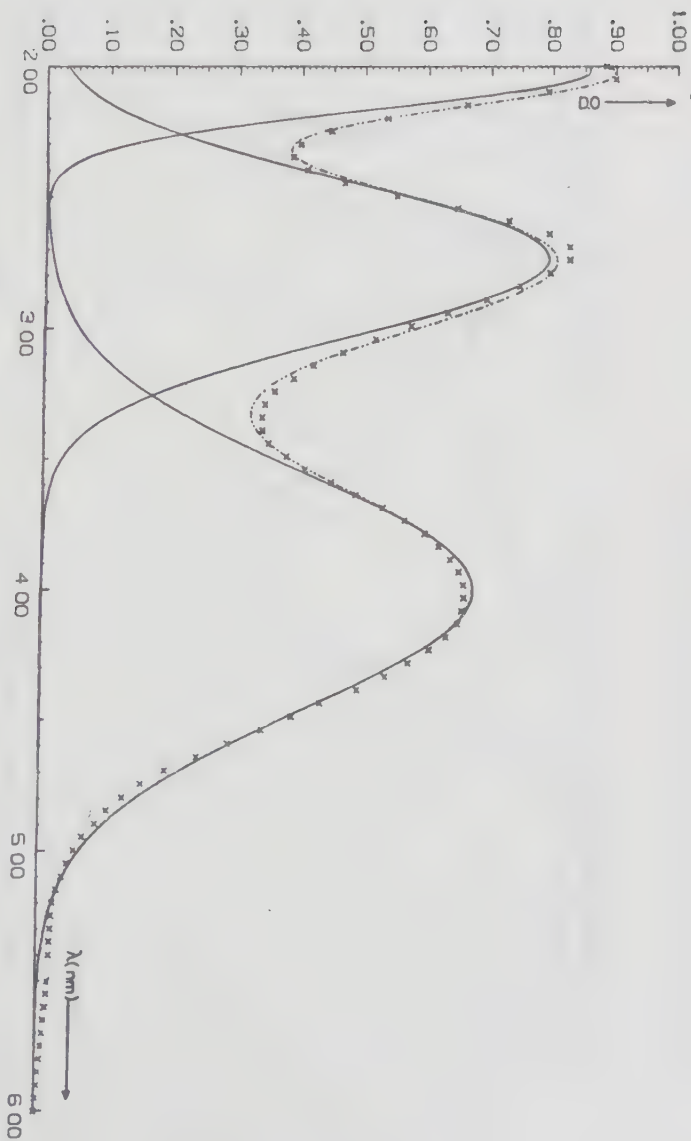


Figure 21 : Spectre électronique du complexe bis(dihydrogèno tellurato)cuprate(III).

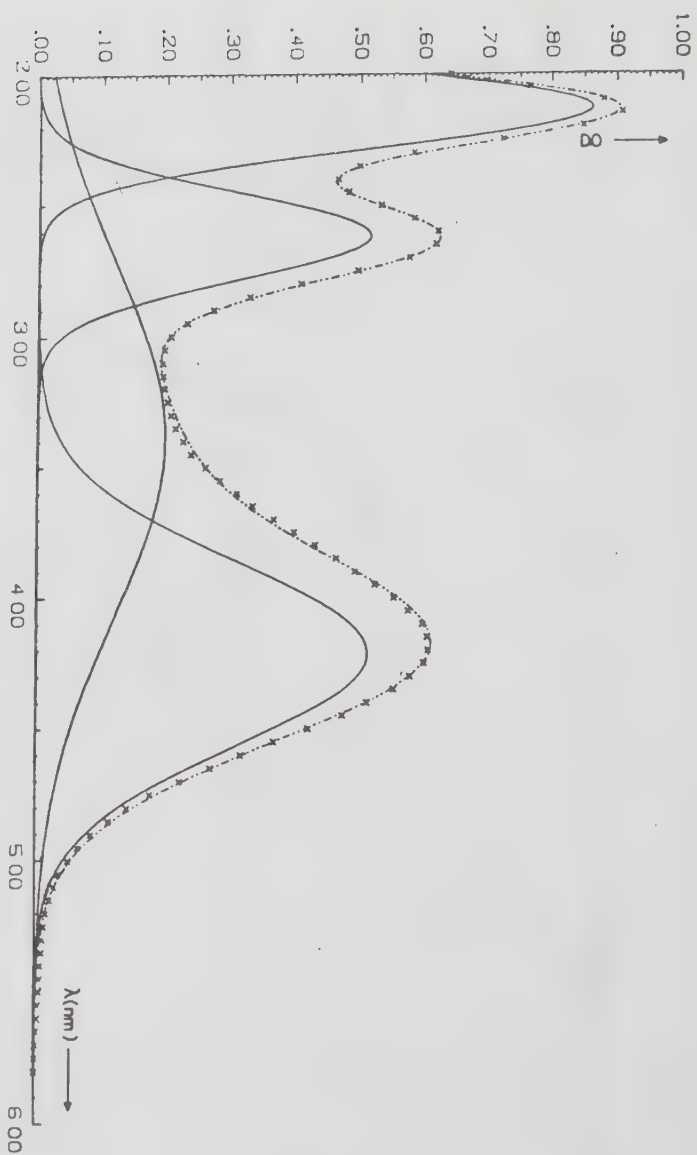


Figure 22 : Spectre électronique du complexe bis(hydrogène périodato)cuprate(III).

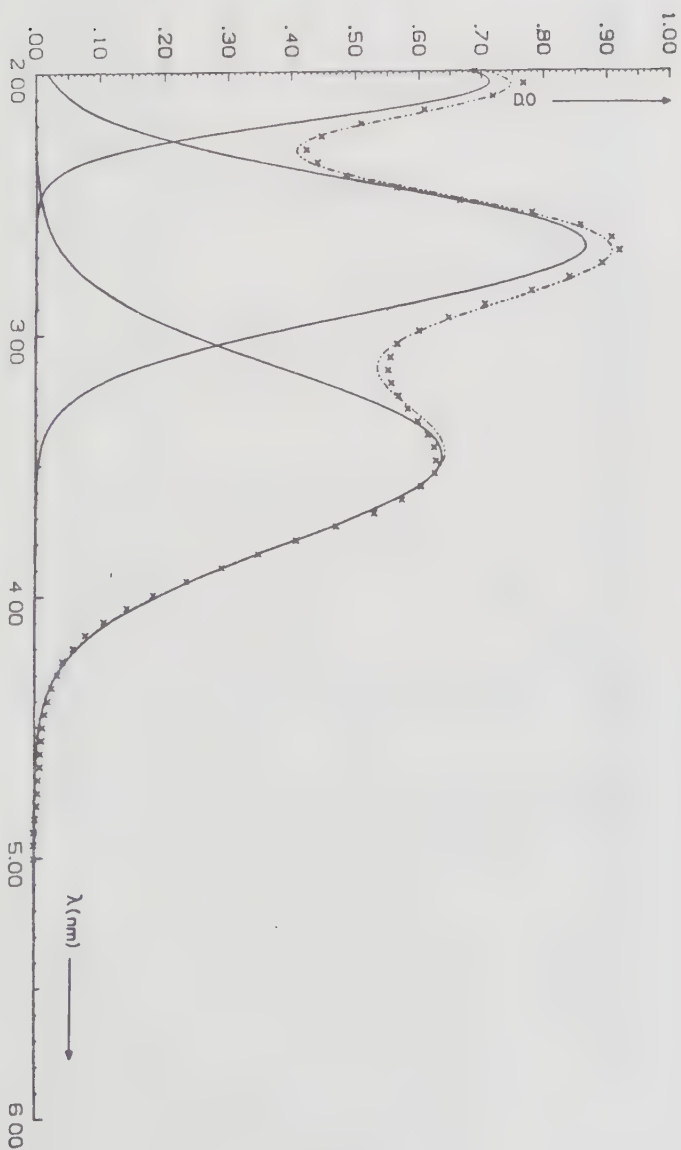


Figure 23 : Spectre électronique du complexe bis(dihydrogèno tellurato)argentate(III).

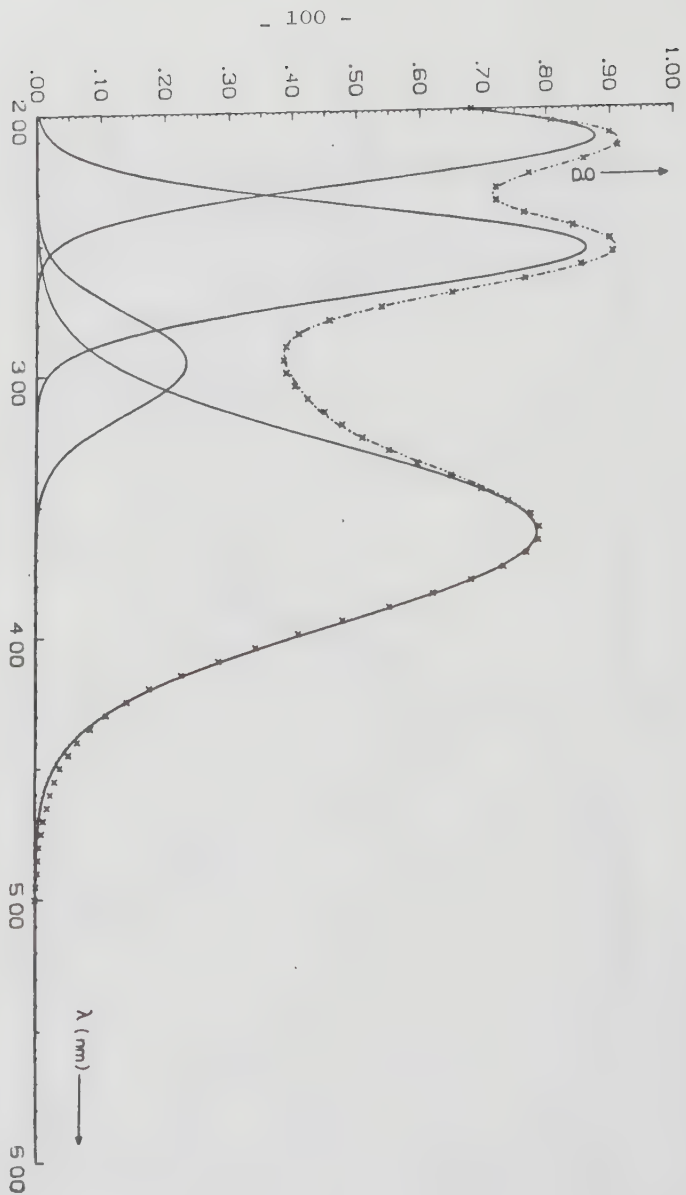


Figure 24 : Spectre électronique du complexe bis(hydrogène périodato)argentate(III).

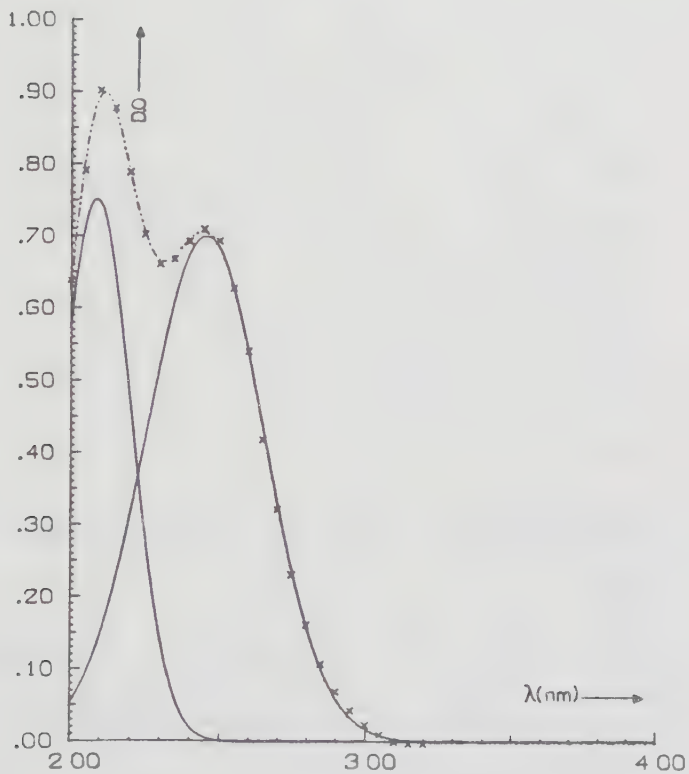


Figure 25 : Spectre électronique du complexe
bis(dihydrogéo tellurato)aurate(III).

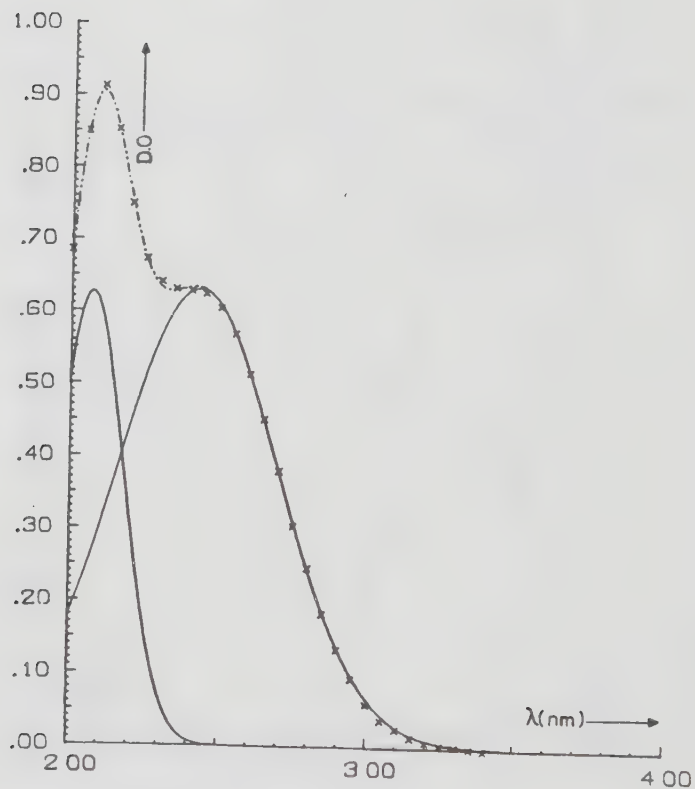


Figure 26 : Spectre électronique du complexe ,
bis(hydrogène périodato)aurate(III).

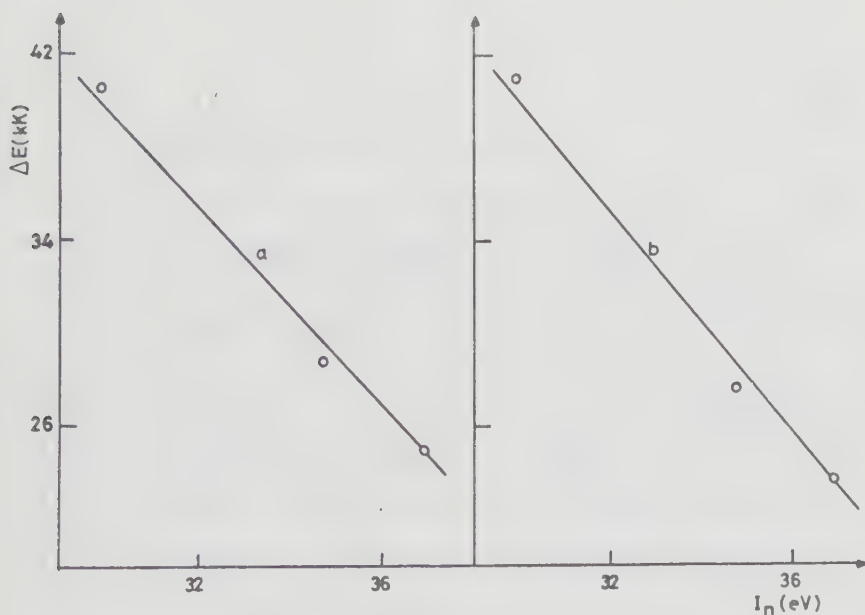


Figure 27 : Le maximum de la première bande de transfert de charge ΔE (kK) en fonction du 3^e potentiel d'ionisation I_3 (eV) pour M^{3+} (M = Cu, Ag, Au)
 (a) les complexes bis(dihydrogénéotellurato)
 (b) les complexes bis(hydrogénéopériodato)

Tableau 12.

Paramètres caractéristiques des bandes d'absorption des différents complexes.

<u>Complexe</u>	<u>$\lambda_{\max}$ (nm)</u>	<u>$\nu_{\max} = \Delta E$ (kK)</u>	<u>$\epsilon_{\max}$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)</u>	<u>f</u>
$[Cu(H_2TeO_6)_2]^{5-}$	402	24,88	7368	0,278
	274	36,50	8552	0,448
$[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$	421	23,75	9028	0,239
	340	29,41	3134	0,235
	262	38,17	8720	0,277
$[Ag(H_2TeO_6)_2]^{5-}$	347	28,82	9307	0,352
	267	37,45	12962	0,562
$[Ag(HIO_6)_2]^{5-}$	362	27,62	12592	0,435
	295	33,90	3766	0,109
	254	39,37	13815	0,466
$[Au(H_2TeO_6)_2]^{5-}$	245	40,82	12541	0,551
$[Au(HIO_6)_2]^{5-}$	243	41,15	17769	1,08

Nous observons [fig. 20], une bande relativement intense centrée autour de 220 nm dans le cas de l'acide ortho-tellurique (H_6TeO_6) $\sim 10^{-3}\text{M}$, en solution aqueuse neutre. Toutefois cette bande semble être beaucoup moins intense qu'elle ne l'est dans les complexes synthétisés.

Des études spectrophotométriques [59] ont montré que les périodates en solution aqueuse absorbent vers 220 nm avec un coefficient d'extinction $\epsilon \sim 10^4 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Toutefois, le maximum d'absorption et le coefficient d'extinction molaire varient sensiblement avec le pH de la solution; ceci est dû au déplacement d'équilibre des espèces en présence avec l'acidité. En mettant dans la cuve de référence une solution aqueuse de tellurate ou périodate, cette absorbance dans l'ultraviolet lointain disparaît dans les spectres des complexes respectifs. Ces observations permettent de conclure à une absorption due aux transitions intra-ligands. Celle-ci ne sera pas traitée dans la suite de nos discussions.

Les spectres électroniques représentés sur les figures 21 à 26 montrent en traits pleins (—) les composantes gaussiennes de chaque spectre, en traits interrompus (----) la somme des gaussiennes, et en croix (xxx) le spectre expérimental. On remarque un accord satisfaisant entre le spectre reconstitué et le spectre expérimental. Les paramètres caractéristiques à chaque bande des différents spectres sont rassemblés dans le tableau 12.

Les valeurs du coefficient d'extinction molaire et de la force oscillatrice laissent penser que ces bandes sont toutes dues aux transitions entièrement permises. L'interprétation antérieure [8, 13, 29, 30] suggérerait, du moins pour les bandes très intenses, qu'il s'agit des bandes de transfert de charge de type $L \rightarrow M$.

Du point de vue électrostatique, il existe une relation linéaire entre l'énergie ΔE due au transfert d'électron du ligand au métal central M^{n+} et le n^e potentiel d'ionisation I_n [60]. Cette relation est décrite par l'expression : $\Delta E = -I_n + E_L + \Delta M$. E_L est l'électroaffinité du ligand et ΔM , la variation de l'énergie de Madelung, de polarisation Le 3^e potentiel d'ionisation des ions Cu^{3+} , Ag^{3+} et Au^{3+} est respectivement 37,079; 34,818 et 30 eV [61].

La position du maximum de la première bande est respectivement située à 24,88; 28,82 et 40,82 kK pour $[Cu(H_2TeO_6)_2]^{5-}$, $[Ag(H_2TeO_6)_2]^{5-}$ et $[Au(H_2TeO_6)_2]^{5-}$ tandis qu'elle est à 23,75; 27,62 et 41,15 kK pour $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$, $[Ag(HIO_6)_2]^{5-}$ et $[Au(HIO_6)_2]^{5-}$. Les valeurs expérimentales de ΔE en fonction de I_n ($n = 3$) sont représentées par la figure 27a dans le cas des complexes bis(dihydrogénéotellurato) et par la figure 27b pour les composés bis(hydrogénéopériodato). Notons que les autres bandes manifestent aussi la même tendance.

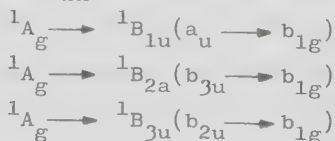
La linéarité de la relation $\Delta E = f(I_n)$ montre clairement que ces bandes sont dues au transfert de charge de type $L \rightarrow M$. Les bandes dites du champ de ligands, interdites par la parité (loi de Laporte) ne sont pas observées. Néanmoins R. S. Banerjee et S. Basu [28] semblent avoir localisé trois bandes dans le cas du complexe $[Cu(H_2TeO_6)_2]^{5-}$ à 425, 445 et 475 nm après élimination des bandes intenses par analyse gaussienne. Une bande analogue pour $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$ est signalée avec réserve par L. Jensovsky [13] à 560 nm ($\epsilon = 500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) tandis qu'elle est signalée à 540 nm ($\epsilon = 250 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) par K. B. Yatsimirskii et coll. [30]. Il est extrêmement délicat d'identifier avec certitude des transitions aussi faibles à proximité des bandes aussi intenses par analyse gaussienne. Nous n'observons, après ajustement graphique, aucune bande de cette nature.

Il est bien connu que les systèmes d^8 - bas spin ($S = 0$) forment des complexes planaires. Dans le cas du $Cu(III)$, $Ag(III)$ et $Au(III)$, de configuration d^8 et diamagnétiques, on peut s'attendre à une symétrie de type D_{4h} (plan carré) ou D_{2h} (rectangulaire). Les ions Cu^{3+} , Ag^{3+} et Au^{3+} sont tétracoordonnés par quatre atomes d'oxygène des ligands bidentés périodate et tellurate. Nous les représentons de façon simplifiée par MO_4 . Les spectres électroniques des complexes quadratiques à bas spin ($S = 0$) de $Ni(II)$, $Pd(II)$, $Pt(II)$ et $Au(III)$ avec des ligands dithio- tels que : maléonitrile dithiolate, dialkyldithiocarbamate, dithiooxalate

etc... ont été largement étudiés [62 - 67] aussi bien du point de vue théorique qu'expérimentale. Ces complexes, symbolisés par MS_4 , appartiennent au groupe ponctuel D_{2h} . Il est concevable que cette famille de complexes MO_4 appartiennent au même groupe ponctuel D_{2h} . Ainsi le groupe des orbitales des ligands de type σ seraient : a_g, b_{1g}, b_{2u} et b_{3u} , tandis celles de type π : $a_g, a_u, b_{1g}, b_{1u}, b_{2u}, b_{3g}$ et b_{3u} [62 - 67].

Bien que l'ordre des niveaux d'énergie des orbitales d dans le groupe ponctuel D_{2h} ne fasse pas l'unanimité [62 - 64, 66], il ne fait pas de doute que l'orbitale vacante est $b_{1g}(d_{xy})$ et celle de plus haute énergie, entièrement occupée est $a_g(d_{x^2-y^2})$. Nous pensons que les complexes ici étudiés, symbolisés par MO_4 , satisfont à ce modèle et c'est sur base de celui-ci que les spectres sont interprétés.

L'état fondamental pour cette famille de complexes $MO_4(d^8, S = 0)$, de symétrie D_{2h} est $...(a_g)^2 : ^1A'_g$. Les transitions entièrement permises ont lieu entre les orbitales essentiellement localisées sur le ligand et l'orbitale vacante de caractère métallique $b_{1g}(d_{xy})$. Dans le groupe ponctuel D_{2h} , sont permises les transitions :



D'après les études théoriques sur les complexes de type MS_4 , de symétrie D_{2h} , les groupes d'orbitales π du ligand $L(\pi) : 2b_{2u}$ et $2b_{3u}$ ont la même énergie, de même les orbitales σ , $L(\sigma) : 1b_{2u}$ et $1b_{3u}$ sont dégénérées. Toutefois la position du niveau $a_u(\pi)$ ne fait pas encore l'unanimité [62 - 64, 66]. Notons que les bases théoriques relatives aux règles de sélection et à la théorie des groupes permettant l'interprétation des spectres électroniques sont particulièrement bien exposées dans le livre de A. B. P. Lever [68].

Comme le fait remarquer H. B. Gray [62], les complexes MS_4 manifestent généralement deux bandes de transfert de charge $L \rightarrow M$ dues aux transitions $L(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{xy})$ et $L(\sigma) \rightarrow b_{1g}$, espacées de 10.000cm^{-1} . Nous observons, pour l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 21] deux bandes situées respectivement à 402 et 274 nm. Celles-ci sont espacées de 11.620cm^{-1} . On observe pour $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 23], également deux bandes intenses à 347 et 267 nm, distantes de 8.635cm^{-1} . Ces deux bandes sont typiques des complexes de transfert de charge ligand $\rightarrow$ métal. Nous attribuons les bandes à 402 et 347 nm respectivement pour $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ et $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ aux transitions $^1A_g \rightarrow ^1B_{3u}$, $^1B_{2u}(2b_{2u}, 2b_{3u} \rightarrow b_{1g})$. Les bandes situées à 274 et 267 nm pour ces deux complexes sont attribuées aux transitions $^1A_g \rightarrow ^1B_{3u}$, $^1B_{2u}(1b_{2u}, 1b_{3u} \rightarrow b_{1g})$. L. Jensovsky [13] rapporte deux bandes dans le cas de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ et une seule bande dans le cas de $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$. Un accord se dégage quant à la position de ces bandes, toutefois leurs coefficients d'extinction molaire

sont de 15 à 22% plus faibles que ceux ici observés. Il est à remarquer que ces complexes sont sensibles aux effets de température et du CO_2 de l'atmosphère de travail, ce qui expliquerait ces écarts des coefficients d'extinction molaire. La bande à 267 nm ($\epsilon = 12.962 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) dans le cas de $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 23] n'a pas été identifiée par L. Jensovsky [13]. Nous avons en effet remarqué que la solution aqueuse de ce complexe non recristallisé manifeste une absorbance continue à partir de $\sim 340 \text{ nm}$, masquant ainsi la bande dont l'absorbance maximum est à 267 nm. Les anions $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ et $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ manifestent trois bandes dont deux très intenses à 421 et 262 nm pour $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 22], à 362 et 254 nm pour $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 24]. Les deux bandes très intenses du complexe $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ sont distantes de 14.415 cm^{-1} , tandis que celles de $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$, de 11.745 cm^{-1} . La bande située à 421 nm pour $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ et à 362 nm pour $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ est à attribuer à la transition $^1\text{A}_g \longrightarrow ^1\text{B}_{3u}, ^1\text{B}_{2u}$ ($2b_{2u}, 2b_{3u} \longrightarrow b_{1g}$). La deuxième bande très intense localisée à 262 nm pour $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ et à 254 nm pour $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ est due à la transition $^1\text{A}_g \longrightarrow ^1\text{B}_{3u}, ^1\text{B}_{2u}$ ($1b_{2u}, 1b_{3u} \longrightarrow b_{1g}$). Les auteurs antérieurs semblent être unanimes quant à la position des deux bandes très intenses dans le cas de l'ion $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$, par contre l'accord sur leur intensité est loin d'être acquis. La bande observée à 421 nm [fig. 22] dont $\epsilon = 9.029 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est signalée à 415 nm par les précédents auteurs [13, 29, 30]. L. Jensovsky [13] a déterminé son coefficient d'extinction molaire $\epsilon =$

$11.800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, tandis que R. Pappalardo et coll. [29] notent que son $\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ alors que K. B. Yatsimirskii et coll. [30] observent $\epsilon = 11.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La deuxième bande que nous identifions, pour ce complexe, à 262 nm avec $\epsilon = 8.720 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, est observée par L. Jensovsky [13] à 265 nm avec $\epsilon = 11.400 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Les autres auteurs [29, 30] n'ont pas déterminé la valeur du coefficient d'extinction molaire. Nous observons, en accord avec L. Jensovsky, que ces bandes sont pratiquement de même intensité, la bande dans le visible étant légèrement plus intense que celle située dans l'ultra-violet. Nous observons néanmoins un écart, entre nos valeurs et celles de L. Jensovsky, de l'ordre de 23%. En vue d'éviter la décomposition thermique et les effets du CO_2 , nous avons travaillé avec des cuves fermées, à $3,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Nous observons une bonne reproductibilité des valeurs du coefficient d'extinction molaire. L'analyse gaussienne montre par ailleurs, une bande très large ($\delta = 2\sigma = 176 \text{ nm}$) centrée autour de 340 nm [fig. 22]. Celle-ci est en recouvrement non négligeable avec les bandes situées à 421 et 265 nm. En effet, l'écart entre les composantes gaussiennes et la courbe expérimentale au maximum de l'absorbance est de l'ordre de 15%. L. Jensovsky [13] observe aussi une telle bande à 334 nm. Toutefois, d'après son analyse gaussienne, cette bande est sans influence sur les bandes voisines à 415 et 265 nm. De plus, l'auteur ne semble pas tenir compte de la bande apparaissant dans l'ultra-violet lointain dans la décomposition de spectres en

composantes gaussiennes. Néanmoins, si telles devaient être les causes de cet écart, elles n'expliquent pas entièrement ce décalage de l'ordre de 23% dans les valeurs du coefficient d'extinction molaire. Les effets du CO_2 et la décomposition thermique du complexe entre les études optiques et l'analyse chimique pourraient éventuellement en être la cause.

Une même tendance, mais beaucoup moins marquée se manifeste dans le cas de $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$. En effet, nous observons la première bande à 362 nm avec $\epsilon = 12.592 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; L. Jensovsky [13] l'observe à 366 nm avec $\epsilon = 14.600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; R. Pappalardo et coll. [29] l'observent à 362 nm sans toutefois signaler la valeur de ϵ ; tandis que G. L. Cohen et coll. [8] déterminent $\epsilon = 14.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 362 nm. La position de la bande très intense dans l'ultra-violet est pratiquement sans controverse [8, 30], à l'exception de L. Jensovsky [13] qui la signale à 244 nm. Nous avons observé, comme L. Jensovsky, dans le spectre de $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ non recristallisé, une inflexion à $\sim 244 \text{ nm}$. Ceci est en réalité un artefact dû à l'excès de périodate en solution avec le complexe. La bande due au périodate aux environs de 215 nm devient très intense et masque le maximum à 254 nm, montrant une inflexion à 244 nm, ce qui ne s'observe pas avec le complexe recristallisé. Les valeurs de ϵ sont de 5 à 10% plus faibles par rapport à celles déterminées par G. L. Cohen et coll. [8]. Cet écart peut être dû à la précision dans la détermination de la concentration du

complexe : nous avons déterminé celle-ci en dosant l'argent par spectrophotométrie d'absorption atomique alors que G. L. Cohen et coll. [8] l'ont déterminé par gravimétrie. De plus, la bande signalée à 215 nm [8], observée dans notre cas à 211 nm [fig. 24] recouvre partiellement la bande centrée autour de 254 nm.

Les bandes déterminées par analyse gaussienne pour $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ et $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ respectivement à 340 et 295 nm sont observées par L. Jensovsky [13] à 334 nm pour le bis(hydrogéné périodate)cuprate(III) et à 312 nm pour le bis(hydrogéné périodate)argentate(III). D'après cet auteur, ces bandes seraient dues à l'absorbance des produits de décomposition de ces complexes. On voit mal les produits de décomposition qui absorberaient dans cette gamme de longueurs d'onde avec une telle intensité quand on sait que le périodate absorbe autour de 220 nm [59]. Nous pensons que ces bandes sont plutôt liées à la nature même de ces complexes, vue leur intensité : $\epsilon = 3.134 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 340 nm pour $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ et pour $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$, $\epsilon = 3.766 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 295 nm. Les valeurs du coefficient d'extinction molaire et de la force oscillatrice (f) ainsi que leur position relative selon le métal central, laissent penser que ces bandes sont permises par les règles de sélection et seraient à classer dans la catégorie de bandes de transfert de charge de type ligand $\rightarrow$ métal. Ainsi elles sont attribuées à la transition $^1\text{A}_g \rightarrow ^1\text{B}_{1u}$ ($a_u \rightarrow b_{1g}$). Néanmoins la largeur

de cette bande, pour $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ ($\delta = 176 \text{ nm}$) reste surprenante. Sans pouvoir expliquer la raison de cette largeur, nous avons toutefois observé une reproductibilité excellente de celle-ci pour tous les échantillons de ce complexe, excluant ainsi l'hypothèse d'un artefact.

On pourrait se demander pourquoi les complexes bis(dihydrogénéotellurato)cuprate(III) et argentate(III) ne manifestent pas cette bande. Les études théoriques des niveaux d'énergie des orbitales dans les complexes de type MS_4 , de symétrie D_{2h} , situent généralement le niveau $a_u(\pi)$ en dessous des orbitales $L(\sigma)$ ($1b_{2u}$, $1b_{3u}$) [62, 64, 66]. Dans certains cas l'orbitale $a_u(\pi)$ est située entre $L(\sigma)$ et $L(\pi)$ [64] ou au même niveau que $L(\pi)$ ($2b_{2u}$, $2b_{3u}$) [63]. Il semblerait, d'après A. R. Latham et coll. [63] que cette situation où $a_u(\pi)$ est au même niveau que $2b_{2u}$ et $2b_{3u}$, justifie pourquoi la bande due à la transition $L(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{xy})$ est plus intense que la bande $L(\sigma) \rightarrow b_{1g}$ dans le cas du dithiooxalate de Ni(II), alors que c'est généralement l'inverse [63, 64, 66]. Nous pensons que dans le cas de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ et $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ le niveau $a_u(\pi)$ est en dessous de $L(\sigma)$ ainsi la bande γ relative n'est-elle pas observée. Par contre dans le cas des complexes $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ et $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$, le niveau $a_u(\pi)$ serait situé entre les groupes d'orbitales du ligand $L(\sigma)$ et $L(\pi)$.

Dans le cas des complexes auriques, nous observons une bande très intense à 245 nm ($\epsilon = 12.541 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour $[\text{Au}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 25] et à 243 nm ($\epsilon = 17.769 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) pour $[\text{Au}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ [fig. 26]. R. Pappalardo et S. Losi [29] observent pour le complexe $[\text{Au}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ une bande très intense ($\epsilon = 26.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à 37.880 cm^{-1} ($\sim 264 \text{ nm}$). Les raisons de cette divergence ne sont pas encore claires. L'analyse gaussienne permet de séparer cette bande de celle due à la transition intra-ligand localisée à 209 nm pour $[\text{Au}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ et à 207 nm pour $[\text{Au}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$. La bande unique de ces complexes, centrée autour de 245 nm pour le bis(dihydrogéné tellurato)aurate(III), et 243 nm pour le bis(hydrogéné périodato)aurate(III) est attribuée à la transition $^1\text{A}_g \rightarrow ^1\text{B}_{3u}$, $^1\text{B}_{2u}$ ($2b_{2u}$, $2b_{3u} \rightarrow b_{1g}$). Il est tout à fait concevable qu'on n'observe qu'une seule bande de transfert de charge dans ce cas, la deuxième, $\text{L}(\sigma) \rightarrow b_{1g}$, devant logiquement être à $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 190 \text{ nm}$) plus haut.

7.4. Conclusions

Nous observons que les complexes étudiés manifestent tous une absorbance dans l'ultra-violet lointain, entre 200 et 220 nm. Les ligands tellurate et périodate libres absorbent aussi dans cette gamme d'énergie; ainsi ces bandes sont-elles attribuées aux transitions intra-ligands.

La décomposition des spectres en composantes gaussiennes permet d'identifier, outre les bandes dues aux transitions intra-ligands, deux bandes très intenses ($7.000 < \epsilon_{\max} < 14.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) distantes de $11.500 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$ pour les complexes bis(dihydrogéné tellurato) et bis(hydrogéné périodato)cuprate(III) et argentate(III). Une seule bande est observée dans le cas des complexes auriques. En plus des deux bandes très intenses, les complexes bis(hydrogéné périodato)cuprate(III) et argentate(III) manifestent une troisième bande d'intensité ($3.000 < \epsilon_{\max} < 4.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) relativement élevée aux énergies intermédiaires.

Les valeurs du coefficient d'extinction maximum, de la force oscillatrice ainsi que la relation linéaire entre la position spectrale du maximum de la première bande (à faible énergie) et le troisième potentiel d'ionisation du métal central permettent d'observer: d'une part, que ces bandes sont dues aux transitions entièrement permises; d'autre part, que ces dernières sont des bandes de transfert de charge de type ligand $\rightarrow$ métal.

8. RESUME

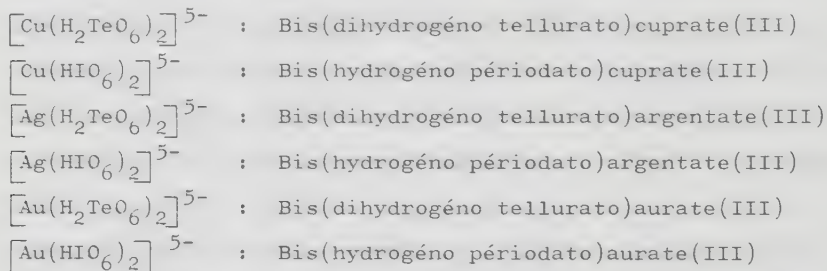
Au cours de ce travail, nous avons élaboré les méthodes de synthèse du cuivre(III), argent(III) et or(III) coordonnés par les ligands tellurate et périodate. Par ailleurs, nous avons mis au point des procédés de cristallisation de ces complexes, ce qui a conduit à l'obtention des produits purs.

Des études analytiques ont permis la détermination de la composition stoechiométrique de ces complexes. Il en ressort que le rapport : métal central : ligand : élément alcalin, est constant et vaut : 1 : 2 : 5 pour tous les complexes étudiés. Il est à remarquer que ces complexes sont hydratés et leur degré d'hydratation varie d'un complexe à l'autre.

L'étude des spectres infra-rouge permet de conclure à la protonation des ligands tellurate et périodate. Cette observation, ainsi que les résultats analytiques remettent en question la formulation proposée par L. Malatesta [5, 6].

Afin de déterminer la charge ionique des composés synthétisés, des études conductimétriques de ces complexes en solution aqueuse neutre ont été effectuées. Nous observons que les complexes étudiés portent tous une charge anionique de 5 au lieu de 9 pour les espèces bis(tellurato) et de 5 au lieu de 7 pour les espèces bis(périodato); ces dernières valeurs, 9 et 7, ayant été déterminées par

L. Malatesta [5, 6]. La connaissance de la charge ionique rend possible la détermination du degré de protonation; ainsi nous proposons les formules suivantes :



Les complexes bis(dihydrogéo tellurato) et bis(hydrogéo périodato)cuprate(III), argentate(III) et aurate(III) se décomposent instantanément en milieu acide. Les effets du CO_2 , de la température et de la lumière absorbée ont été étudiés dans le cas du complexe bis(dihydrogéo tellurato) cuprate(III) en solution aqueuse neutre. Nous avons remarqué que le taux de décomposition de ce complexe sous l'influence du CO_2 de l'atmosphère et de la température est appréciable, l'effet de la lumière absorbée étant, sinon nul, du moins négligeable. L'étude des propriétés optiques a été effectuée dans des cuves en quartz fermées, à $3,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Les spectres électroniques de ces complexes montrent, mise à part la bande due aux transitions intra-ligands (200 - 220 nm), deux bandes très intenses ($\epsilon > 7.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dans le cas des complexes bis(dihydrogéo tellurato) et bis(hydrogéo périodato)cuprate(III) et argentate(III).

Une troisième bande est observée pour les composés bis (hydrogéné périodato)cuprate(III) ($\epsilon = 3.134 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et argentate(III) ($\epsilon = 3.766 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Celle-ci est localisée entre les deux bandes très intenses.

Les ions Cu(III), Ag(III) et Au(III) ont la configuration d^8 . Complexés par les ligands tellurate et périodate, ces ions sont diamagnétiques ($S = 0$) et appartiennent à la symétrie D_{2h} avec comme état fondamental 1A_g .

Les bandes d'absorption des complexes étudiés sont toutes dues aux transitions d'électrons essentiellement localisés sur les ligands vers l'orbitale vacante du métal central ($L \rightarrow M$), à savoir $b_{1g}(d_{xy})$. Les bandes situées aux faibles énergies ($\nu_{\max} < 29 \text{ kK}$) pour les complexes bis (dihydrogéné tellurato) et bis(hydrogéné périodato) cuprate(III) et argentate(III), ainsi que la seule bande des complexes auriques sont dues aux transitions $L(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{xy})$: $^1A_g \rightarrow ^1B_{3u}$, $^1B_{2u}(2b_{2u}, 2b_{3u} \rightarrow b_{1g})$. Les bandes localisées aux énergies plus élevées ($36 < \nu_{\max} < 40 \text{ kK}$) ont pour origine les transitions $L(\sigma) \rightarrow b_{1g}(d_{xy})$: $^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$, $^1B_{2u}(1b_{2u}, 1b_{3u} \rightarrow b_{1g})$. La bande observée aux énergies intermédiaires ($29 < \nu_{\max} < 34 \text{ kK}$) pour les complexes bis (hydrogéné périodato)cuprate(III) et argentate(III) est attribuée à la transition $a_u(\pi) \rightarrow b_{1g}(d_{xy})$: $^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$. Les transitions d - d ne sont pas observées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Brauner et B. Kuzma : Ber. 40, 3362 (1907).
- [2] M. Urtiss : Rec. Trav. Chim. 44, 425 (1925).
- [3] L. Malaprade : Compt. Rend. 204, 979 (1937).
- [4] L. Marschall : Proc. Roy. Soc. Edin. 23, 163 (1900).
- [5] L. Malatesta : Gazz. Chim. Ital. 71, 467 (1941).
- [6] L. Malatesta : Gazz. Chim. Ital. 71, 580 (1941).
- [7] L. Jensovsky et M. Ralek : Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 76 (1962).
- [8] G. L. Cohen et G. Atkinson : Inorg. Chem. 12, 1741 (1964).
- [9] I. Hadinek, L. Jensovsky, A. Linek et V. Synecek :
Naturwissenschaften 47, 377 (1960).
- [10] L. Jensovsky et M. Skala : Z. Anorg. Allg. Chem. 312,
26 (1961).
- [11] L. Jensovsky : Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 208 (1961).
- [12] M. W. Lister : Can. J. Chem. 31, 638 (1953).
- [13] L. Jensovsky : Coll. Czech. Chem. Comm. 32, 1996 (1967).
- [14] L. J. Kirschenbaum, J. H. Ambrus et G. Atkinson :
Inorg. Chem. 12, 2833 (1973).
- [15] D. Meyerstein : Inorg. Chem. 10, 638 (1971).
- [16] G. L. Cohen et G. Atkinson : J. Electrochem. Soc. 115,
1236 (1968).
- [17] J. D. Forrester, A. Zalkin et D. H. Templeton : Inorg.
Chem. 3, 1507 (1964).
- [18] G. A. Hamilton, P. K. Adolf, J. Jersey, G. C. Dubois,
G. R. Dyrkacz et R. D. Libby : J. Am. Chem. Soc. 100, 1899
(1978).

- [19] D. C. Olson et J. Vasileskis : Inorg. Chem. 10, 463 (1971)
- [20] E. K. Barefield et M. T. Mocella : Inorg. Chem. 12, 2829 (1973).
- [21] J. D. Kareweik, N. Winograd, D. G. Davis et K. M. Kadish : J. Am. Chem. Soc. 96, 591 (1974).
- [22] D. W. Margerum, K. L. Chellappa, F. P. Bossu et G. L. Burce : J. Am. Chem. Soc. 97, 6894 (1975).
- [23] F. R. Bossu, K. L. Chellappa et D. W. Margerum : J. Am. Chem. Soc. 99, 2194 (1977).
- [24] J. J. Bour, W. L. Birker et J. J. Steggerda : Inorg. Chem. 10, 1202 (1970).
- [25] J. A. McMillan : Chem. Rev. 62, 65 (1962).
- [26] W. Klemm et E. Huss : Z. Anorg. Allg. Chem. 258, 221 (1949).
- [27] R. Hoppe et R. Homman : Naturwissenschaften 53, 501 (1966)
- [28] R. S. Banerjee et S. Basu : J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 353 (1965).
- [29] R. Pappalardo et S. Losi : Annali di Chimica 54, 156 (1964).
- [30] K. B. Yatsimirskii et Lu Chao-Ta : Russ. J. Inorg. Chem. 6, 576 (1961).
- [31] C. K. Jorgensen : "Orbitals in Atoms and Molecules", Academic Press (London) p. 114 (1962).
- [32] G. Beck : Mikrochemie 35, 169 (1950); 36, 245 (1950); 38, 1, 152 (1951); 39, 22, 147 (1952); 40, 258 (1953).
- [33] G. Beck : Anal. Chim. Acta 9, 241 (1953).
- [34] D. A. Keyworth et K. G. Stone : Anal. Chem. 27, 833 (1955).
- [35] S. Chandra et K. L. Yadava : Talanta 15, 349 (1968).
- [36] S. Chandra et K. L. Yadava : Microchem. J. 13, 586 (1968).

- [37] P. K. Jaiswal et K. L. Yadava : *Talanta* 17, 236 (1970).
- [38] P. K. Jaiswal : *Chimie Analytique* 53, 96, 254, 286, 457, 631 (1971).
- [39] P. K. Jaiswal : *Analisis* 1, 503 (1971).
- [40] E. Casassas et J. P. Gonzalez : *Quimica et Industria* 16, 13 (1970).
- [41] W. W. Movius : *Inorg. Chem.* 12, 31 (1970).
- [42] P. C. Carman : *Trans. Farad. Soc.* 30, 566 (1934).
- [43] D. C. Frost, A. Ishitani et C. A. Mc Dowell : *Mol. Phys.* 24, 861 (1972).
- [44] C. K. Jorgensen et H. Berthou : *Chem. Phys. Lett.* 13, 186 (1972).
- [45] W. B. Barnett et H. L. Kahn : *At. Absorption Newslett.* 8, 21 (1969).
- [46] J. W. Robinson : "Atomic Absorption Spectroscopy", Marcel Dekker Inc. New York p. 144 (1968).
- [47] I. M. Issa, S. E. Khalafalla et R. M. Issa : *Rec. Trav. Chim.* 75, 1105 (1956).
- [48] I. M. Issa et B. A. Abd-El-Nabey : *Fres. Z. Anal. Chem.* 231, 339 (1967).
- [49] C. Peker, M. Herlem et J. Badot-Lambling : *Fres. Z. Anal. Chem.* 224, 284 (1967).
- [50] H. Siebert : *Z. Anorg. Allg. Chem.* 301, 161 (1959).
- [51] H. A. Szymanski : "Progress in Infra-red Spectroscopy", vol. 1 Plenum Press N.Y. (1962).
- [52] H. Siebert : *Z. Anorg. Allg. Chem.* 303, 162 (1960).
- [53] R. Blinc et D. Hadzi : *Mol. Phys.* 1, 349 (1958).

- [54] W. E. Dasent et T. C. Waddington : J. Chem. Soc. part. II, 2429 (1960).
- [55] R. A. Robinson et R. H. Stokes : "Electrolytes Solutions", 2nd Edition, London Butter Scientific Publications (1959).
- [56] "Handbook of Chemistry and Physics", C. R. C., 54th Edition, B-139 (1973-1974).
- [57] C. K. Jorgensen : Acta Chem. Scand. 8, 1495 (1954).
- [58] G. Beech : "Fortran IV in Chemistry", An Introduction to Computers Assistant Methods, Wiley (1975).
- [59] C. E. Crouthamel, H. V. Meek, D. S. Martin et C. V. Banks : J. Am. Chem. Soc. 71, 3031 (1949).
- [60] G. Blasse : J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 4356 (1971).
- [61] Mc Ball et A. H. Norbury : "Physical Data of Inorganic Chemists", p. 40, Longman (1974).
- [62] H. B. Gray : Transition Metal Chemistry 1, 239 (1965).
- [63] A. R. Latham, V. C. Hascall et H. B. Gray : Inorg. Chem. 4, 788 (1964).
- [64] G. N. Schrauzer et V. P. Mayweg : J. Am. Chem. Soc. 87, 3585 (1965).
- [65] C. K. Jorgensen : Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 65 (1968).
- [66] O. Siimann et J. Fresco : J. Am. Chem. Soc. 92, 3852 (1970).
- [67] C. K. Jorgensen : "Modern Aspects of Ligand Field Theory", North Holland Publishing Co. pp. 197-208 (1971).
- [68] A. B. P. Lever : "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Co. (1968).

